ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



42. BAND HEFT 3/4 MÄRZ 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Seite

159

173

170

221

240

249

274

281

288

ate,
den
net

ten
ren

wie
nen

w.
w.

z

e



Otto Hahn.

OTTO HAHN

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

8. MÄRZ 1939

GEWIDMET

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

b
ti
b
g
v
d
in
gi
g
g
F
b
g
2
d
g
w
d

d
W
J
t
d
F
d
b
Z
w
d
L
il

Zur Struktur künstlicher Magnetite.

Von

Kurt Starke.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 38.)

Es werden Versuche zur Darstellung von reinem Magnetit in wässeriger Lösung beschrieben und die bei den üblichen Methoden auftretenden Fehlerquellen diskutiert. Auf Grund der Ergebnisse und des schon bekannten kristallchemischen Aufbaus des natürlichen Magnetits werden Strukturvorstellungen entwickelt, die es gestatten, die Abweichungen in der Zusammensetzung der künstlichen Produkte von der des natürlichen Magnetits quantitativ zu erklären. Die Unterschiede werden, ebenso wie die bei bestimmten Vorbedingungen bestehenden Abweichungen im chemischen Verhalten, auf unvollkommene Besetzung der Plätze im Kationengitter und teilweisen Ersatz von O^{2-}- durch OH^{-}-Ionen im Anionengitter zurückgeführt. Ferner werden die Verhältnisse bei der Oxydation untersucht und es wird gezeigt, daß außer dem Reaktionsverlauf, der bisher schon bei der Oxydation von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 angenommen wurde, noch ein zweiter, grundsätzlich anderer bestehen muß, der eine glatte Oxydation zu γ-Fe_2O_3 erwarten läßt, wenn als Ausgangsprodukt ein Ferroferrit bestimmter Struktur mit einem der Zusammensetzung $2\,FeO \cdot 3\,Fe_2O_3$ entsprechenden Eisengehalt angenommen wird. Es wird vermutet, daß bei Magnetiten, die in der Zusammensetzung zwischen den beiden obengenannten Grenzfällen liegen, nacheinander beide Reaktionswege eingeschlagen werden. Zum Schluß wird die Möglichkeit des Auftretens zweier Modifikationen des Fe_3O_4 besprochen.

Seit langer Zeit sind Versuche unternommen worden, die in der Natur als Magnetit bekannte Verbindung Fe_3O_4 auf künstlichem Wege durch Fällung und Oxydation von Eisensalzen darzustellen. Je nach dem Verfahren schwankt die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte in weiten Grenzen; meist besitzen sie einen bedeutenden Mehrgehalt von Fe_2O_3 über das zu erwartende Verhältnis $FeO : Fe_2O_3 = 1 : 1$ hinaus. Trotzdem werden sie oft, besonders in der älteren Literatur, als Fe_3O_4 bezeichnet und in Ermangelung einer bequemen Darstellungsweise für reinen Magnetit auch in neuerer Zeit physikalisch-chemischen Untersuchungen zugrunde gelegt. Dabei wird meist auf zwei Darstellungsmethoden zurückgegriffen, nach denen Produkte mit einer gewissen Beständigkeit gegenüber dem Luftsauerstoff entstehen, die aber in der Zusammensetzung und in ihren physikalischen Eigenschaften sehr verschieden sind.

Die beiden Hauptdarstellungsmethoden sind folgende:

1. Die Fällung aus Gemischen von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzlösungen mittels Alkali, die meist nach der von LEFORT[1]) angegebenen Vorschrift ausgeführt wird. Der *FeO*-Gehalt der dabei erhaltenen Präparate, bezogen auf die Trockensubstanz, beträgt nur 16 bis 17 %, statt des theoretischen Gehaltes von 31·03 %, der der Zusammensetzung $FeO \cdot Fe_2O_3 = Fe_3O_4$ entspricht.

2. Die Oxydation von Eisen(II)salzlösung bei Gegenwart von Alkali, die vorwiegend nach der gemeinsam von KAUFMANN[2]) und HABER ausgearbeiteten Vorschrift mit KNO_3 und Luftsauerstoff durchgeführt wird. Als Zusammensetzung des Präparates geben der Verfasser und nach ihm CHANDRA[3]) $2\ FeO \cdot 3\ Fe_2O_3$ an. Es sei aber gleich an dieser Stelle bemerkt, daß ein solches Verhältnis, das einem *FeO*-Gehalt von 23·07 % entspricht, nach dieser Vorschrift nicht erhalten werden konnte. Übereinstimmend mit anderen Verfassern[4]), die die Methode ebenfalls anwandten, wurde vielmehr ein Gehalt von 26·4 % *FeO* und 73·6 % Fe_2O_3 gefunden.

Bei beiden Methoden beruht die Bildung des Magnetits auf der Einwirkung von Ferroionen in alkalischem Medium auf Eisen(III)-hydroxyd. KRAUSE[5]) hat zuerst auf den grundsätzlichen Unterschied zwischen den beiden Vorschriften aufmerksam gemacht, der darin besteht, daß im ersten Fall braunes Eisenhydroxydgel, im zweiten gelbes Eisenhydroxyd (γ-*FeOOH*) reagiert. Dieses ist zwar bei der Darstellung nach KAUFMANN nicht unmittelbar zu beobachten, dagegen das grüne Zwischenprodukt, das sich, wie DEISS und SCHIKORR[6]) angeben, aus einem Molekül $Fe(OH)_2$ und einem Molekül *FeOOH* bildet und durch Oxydation weiter in *FeOOH* oder durch viel langsamere Reaktion mit *FeOOH* in das schwarze Ferroferrit (Magnetit) übergeht. Eine zu schnelle Oxydation muß daher vermieden werden, damit dem Reaktionsgemisch nicht zuviel $Fe(OH)_2$ entzogen wird. KRAUSE[7]) versuchte, dem durch große Überschüsse von Eisen(II)-hydroxyd vorzubeugen; trotzdem gelang es aber nicht, einen Körper

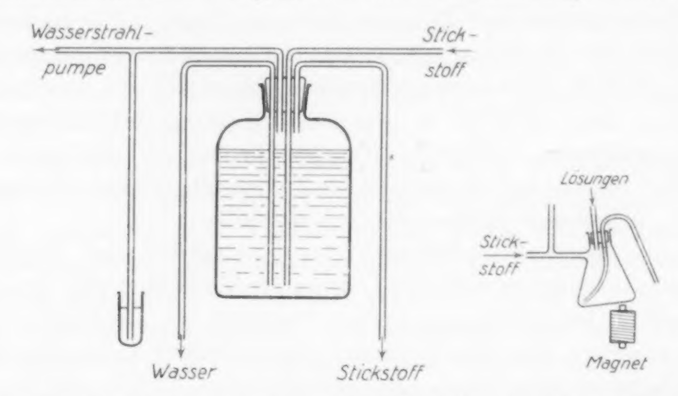
[1]) J. LEFORT, C. R. Acad. Sci. Paris **34** (1852) 489. [2]) A. KAUFMANN, Z. Elektrochem. **7** (1900/1901) 733. [3]) H. CHANDRA, Diss. Berlin 1913. [4]) O. BAUDISCH und L. A. WELO, Naturwiss. **14** (1926) 1005. R. FRICKE und W. ZERRWECK, Z. Elektrochem. **43** (1937) 52. [5]) A. KRAUSE und J. TULECKI, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931) 228. [6]) E. DEISS und G. SCHIKORR, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 32. [7]) A. KRAUSE und J. TULECKI, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 292.

der Zusammensetzung Fe_3O_4 zu erhalten. Zur gleichen Zeit konnte dann aber RODT[1]) durch Anwendung kleiner Überschüsse von Eisen(II)hydroxyd bei Ausschluß des Luftsauerstoffes die Bildung eines Bodenkörpers der Zusammensetzung $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ nachweisen, sowohl bei der Reaktion mit braunem Eisenhydroxyd als auch mit gelbem $FeOOH$. Bei seinen Versuchen zeigte sich ein abweichendes Verhalten des γ-$FeOOH$ in der Bildung eines Bodenkörpers der Zusammensetzung $3\,FeO \cdot 2\,Fe_2O_3$ bei großen Überschüssen von $Fe(OH)_2$. Dieser ging allerdings leicht in denselben, auch mit braunem $Fe(OH)_3$ erhaltenen Körper $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ über.

Nach diesen Feststellungen zur Entstehung des künstlichen Magnetits erschien es auffallend, daß mit den beiden obengenannten allgemeinen Darstellungsmethoden Produkte so abweichender Zusammensetzung und verschiedener physikalischer Eigenschaften erhalten werden, auch wenn man berücksichtigt, daß in den Angaben über die Darstellung die nach RODT notwendigen Bedingungen (Ausschluß von Luft und Überschuß von $Fe(OH)_2$) nicht enthalten sind. Auf Grund von Röntgenogrammen der beiden Präparate hatten schon BAUDISCH und WELO[2]) den Schluß gezogen, daß Unregelmäßigkeiten im Raumgitter der Kristalle die Unterschiede im magnetischen Verhalten der beiden Körper verursachen. Später gaben FRICKE und ZERRWECK[3]) an, daß der Mindergehalt an FeO beider Präparate durch teilweise Oxydation zu γ-Fe_2O_3 bedingt ist und die besonders große Oxydierbarkeit des nach LEFORT entstandenen Produktes eine Folge der geringen Teilchengröße sei. FRICKE schloß sich damit einer von den beiden obengenannten Verfassern ebenfalls ausgesprochenen Vermutung an. Diese Erklärung konnte aber nicht voll befriedigen, da man danach eine sehr viel größere Abhängigkeit des FeO-Gehaltes der Präparate von der Zeitdauer der Herstellung und vor allem des Auswaschens und Trocknens an der Luft erwarten sollte als in Wirklichkeit besteht, wie die deutliche Einstellung auf 16% bzw. 27% FeO beweist. Viel eher mußte man annehmen, daß die Oxydation der Teilchen von Fe_3O_4 (31·03% FeO) bis zu den obengenannten Gehalten mit ganz anderer, größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als bei der weiteren Oxydation nach der Darstellung. Zur Klarstellung dieser Fragen wurden deshalb die folgenden Versuche unternommen.

[1]) V. RODT, Mitt. dtsch. Mat.-Prüf.-Anst. Sd. Heft **22** (1933) 45. [2]) O. BAUDISCH und L. A. WELO, loc. cit. [3]) R. FRICKE und W. ZERRWECK, loc. cit.

Der Ausschluß des Luftsauerstoffes von den Präparaten und den nötigen Waschflüssigkeiten geschah durch Verwendung reinsten Bombenstickstoffes in folgender Versuchsanordnung. Eine große



Flasche wurde mit Wasser gefüllt und anhaltend evakuiert, während durch eine Kapillare Stickstoff geleitet wurde. Eine Abzweigung der zur Pumpe führenden Leitung tauchte in Quecksilber und diente als Manometer bzw. beim Füllen der Apparatur mit Stickstoff als Überdruckventil. Zwei weitere Leitungen gestatteten die Entnahme von Wasser und Stickstoff. Als Gefäße für die Fällungen dienten meist Saugflaschen mit bis zum Boden führendem Rohr, durch das bei dem Waschen die überstehende Flüssigkeit gedrückt wurde. Die dabei auftretende Bildung kolloider Lösungen konnte durch Zugabe von Ammoniak zum Waschwasser verhindert werden. Durch Anwendung eines Magneten wurde das Absetzen des Niederschlages beschleunigt und eine sehr gründliche Entfernung der Lösung vom Niederschlag erreicht. Der Anschluß der Fällungsgefäße an die Hauptapparatur geschah durch Vakuumschläuche mit Quetschhähnen unter Zwischenschaltung von T-Rohren, durch deren seitliche Abzweigung die darin befindliche Luft durch Stickstoff bzw. Wasser verdrängt wurde. Falls die Präparate getrocknet wurden, geschah dies in der Saugflasche durch Verdampfen des Wassers bei 30° und Wasserstrahlvakuum. Das Abfüllen der äußerlich trockenen aber noch rund 6% H_2O enthaltenden Substanzen in Röhrchen erfolgte unter Stickstoff.

Als Fällungsmittel diente wie bei Rodt Ammoniaklösung. Der eine Reaktionsteilnehmer ($Fe(OH)_2$) ist darin bei Gegenwart von NH_4Cl und bei größeren Ammoniakkonzentrationen beträchtlich

löslich; wie WEITZ und MÜLLER[1]) feststellten, unter Bildung eines Hexammin-ferrokomplexes. Aus diesem Grund kann das $Fe(OH)_2$ dem anderen Reaktionspartner in verschiedenen Konzentrationen angeboten und vor allem der Überschuß aus dem Bodenkörper wieder entfernt werden.

Zunächst wurde versucht, die Bildung von $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ ohne Anwendung eines Überschusses von $FeCl_2$ bei der Fällung eines Gemisches von $FeCl_2$ und $FeCl_3$ im Verhältnis 1 : 2 zu erreichen. Dabei wurde verfahren nach einer Vorschrift von HÜTTIG und MÖLDNER[2]), die als Zusammensetzung des erhaltenen Präparates $Fe \cdot 1{\cdot}335\,O$ angaben. Es zeigte sich aber, daß sich beträchtliche Mengen von $Fe(OH)_2$ über dem Bodenkörper in Lösung befanden. Selbst nach 22stündigem Schütteln waren noch ungefähr 3% gelöst. Daraufhin wurde auf die Fällung aus äquimolarer Lösung verzichtet und mit einem 20%igem Überschuß von $FeCl_2$ gearbeitet, da RODT bei Verwendung von Überschüssen schon nach kürzerer Zeit (5 Stunden) den Bodenkörper der Zusammensetzung $FeO \cdot Fe_2O_3$ (31·03% FeO) erhalten hatte. Der FeO-Gehalt des nun erhaltenen Produktes betrug 32·3%. Der Mehrgehalt mußte auf beigemischtem $Fe(OH)_2$ beruhen, das wegen seiner geringen Löslichkeit in reinem Wasser nicht vollständig entfernt worden war. Bei dem Versuch, ein reineres Produkt durch Waschen mit NH_4Cl-haltiger Ammoniaklösung zu erzielen, ergab sich die überraschende Tatsache, daß der Bodenkörper der Zusammensetzung $FeO \cdot Fe_2O_3$ nicht beständig ist, sondern bei sehr gründlichem Auswaschen mit der obengenannten Lösung $Fe(OH)_2$ abgibt. Der Prozeß verläuft sehr langsam, anscheinend mit ganz anderer Geschwindigkeit als die Zersetzung des Körpers $3\,FeO \cdot 2\,Fe_2O_3$, die RODT beim Behandeln mit NH_4Cl-haltiger Ammoniaklösung bemerkte.

Es wurden jeweils zwei Versuche durchgeführt. In dem einen wurde 0·2 mol. $FeCl_3$-Lösung zu $Fe(OH)_2$-Lösung gegeben, die durch Vermischen von 10% Ammoniaklösung mit saurer 1·1 mol. $FeCl_2$-Lösung (4·4 mol. in bezug auf HCl) hergestellt wurde, so daß nach dem Mischen die Lösung 0·1 mol. in bezug auf $Fe(OH)_2$, 0·6 mol. in bezug auf NH_4Cl war und ein Überschuß von 10% über die zur Bildung von $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ theoretisch erforderliche Menge $Fe(OH)_2$ vorhanden war. Zur Herstellung der $FeCl_2$-Lösung diente reines Carbonyleisen von der I. G. Farbenindustrie; die anderen Ausgangs-

[1]) E. WEITZ und H. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. (B) 58 (1925) 363.

[2]) G. F. HÜTTIG und H. MÖLDNER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 177.

stoffe waren Reagentien für die Analyse. In der zweiten Versuchsreihe waren die Konzentrationen analog, nur wurde hier die der $FeCl_3$-Lösung entsprechende Menge Eisen als $FeCl_2$ zugegeben und dann in der alkalischen Lösung mit der berechneten Menge Luft oxydiert. Die erhaltenen Präparate wurden in 20% HCl gelöst und gleiche Volumina unmittelbar bzw. nach Reduktion durch Zinn(II)-chlorid mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$-Lösung titriert. Die gefundenen Gehalte an FeO und Fe_2O_3 beziehen sich also auf wasserfreie Substanz, daher genügt hier die Angabe des FeO-Gehaltes.

1. Reaktion in der Kälte bei eintägiger Schütteldauer.

a) 25 cm³ 10%ige NH_3-Lösung
2·5 cm³ 1·1 mol. $FeCl_2$-Lösung
25 cm³ 0·2 mol. $FeCl_3$-Lösung

b) 25 cm³ 10%ige NH_3-Lösung
7·1 cm³ 1·1 mol. $FeCl_2$-Lösung
[2·5 cm³ wie in a), 4·6 cm³ entsprechend dem $FeCl_3$ in a)]
20·4 cm³ H_2O
135 cm³ Luft.

Die Bodenkörper wurden mit 10% bzw. 0·6 mol. NH_3—NH_4Cl-Lösung gründlich gewaschen bis praktisch kein $Fe(OH)_2$ mehr in Lösung ging, und unter Stickstoff in HCl gelöst. Der FeO-Gehalt war:

A_1: 26·4%. B_1: 26·5%.

Es wurde außerdem kontrolliert, daß der Gesamtgehalt an dreiwertigem Eisen nach der Reaktion gleich dem vor der Reaktion war, der Mindergehalt an FeO also nicht durch eine vielleicht unbemerkte Oxydation entstanden war.

2. Reaktion und Lösungen wie unter 1. aber vierfache Mengen.

Die Substanzen wurden wie oben ausgewaschen, dann weiter mit Wasser bis zur Chlorfreiheit gewaschen, im Vakuum getrocknet, unter Stickstoff in Röhrchen gefüllt und abgeschmolzen. Vor der Analyse wurden die Röhrchen angeritzt, zerbrochen und Substanz und Röhrchen schnell in die Säure geworfen. FeO-Gehalt:

A_2: 17·3%. B_2: 25·3%.

Je nach der Zeit zwischen dem Öffnen des Röhrchens und dem Lösen ergaben sich für Präparat B_2 die weiteren Werte 24·2%, 19·5% (nach dem Wägen an der Luft) und 14·4% (nach zweitägigem Stehen an der Luft).

3. Reaktion zunächst in der Kälte, dann im Bombenrohr 3 Tage bei 100° und 2·7 Atm. Druck erhitzt. Lösungen wie unter 1., doppelte Mengen.

Die Substanzen wurden wie bei A_2, B_2 gewaschen und getrocknet, aber nur ein Teil in Röhrchen abgefüllt, der übrige Teil wurde sofort, also unter noch weitergehendem Luftabschluß als bei A_2, B_2 gelöst. Die Titration ergab:

A_3: 24·6 %.

Der in Röhrchen abgefüllte Teil, vor dem Lösen wie bei A_2 kurz an die Luft gebracht enthielt: 23·8 %.

B_3: 25·1 %.

Nach längerem Stehen an der Luft ergaben sich: 16·8 %.

Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist, daß sich der bei Überschuß von Fe^{2+}-Ionen entstehende Bodenkörper der Zusammensetzung $FeO \cdot Fe_2O_3$ bei gründlichem Auswaschen mit einer $Fe(OH)_2$ lösenden Flüssigkeit zersetzt. Das dabei auftretende Endprodukt hat genau die Zusammensetzung des nach Kaufmann erhaltenen Körpers. Es ist nach den Versuchen B_{1-3} also anzunehmen, daß der Mindergehalt an FeO dieses Präparates nicht durch nachträgliche Oxydation von vorher gebildetem $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ entsteht. Man kann vielmehr daraus schließen, daß noch während der Herstellung die Lösung über dem Bodenkörper durch die bei Luftzutritt unbegrenzte Oxydation derart an Fe^{2+}-Ionen verarmt, daß solche aus dem Niederschlag in Lösung gehen. Sie dienen dann zur Bildung weiterer Mengen des Bodenkörpers, wobei dieser letzten Endes die obengenannte Zusammensetzung annehmen muß. Auch auf dem der Methode Lefort entsprechenden Reaktionsweg (Versuch A_1) entsteht ein Endprodukt der gleichen Zusammensetzung. Dieses oxydiert aber, wie Versuch A_2 beweist, augenblicklich an der Luft. Es ergibt sich dabei die nach der Methode Lefort erhaltene Zusammensetzung; der Mindergehalt an FeO dieser Präparate ist demnach zum größten Teil auf Oxydation zurückzuführen. Die Präparate der Reihe B gleichen denen nach Kaufmann, jedoch nur in der Zusammensetzung, sie unterscheiden sich beträchtlich von ihnen im Aussehen (braunschwarzer, statt blau-schwarzer Ton) und vor allem in der Beständigkeit. Sie gehen mehr oder weniger langsam in Produkte über, die den oxydierten Präparaten der Reihe A entsprechen.

Aus den Versuchen geht also hervor, daß in alkalischer Lösung und bei Abwesenheit von Fe^{2+}-Ionen in der Lösung (Bedingungen,

die bei den üblichen Darstellungsmethoden meist erfüllt sind) der Bodenkörper mit 26 bis 27% *FeO* das stabilste Produkt darstellt, und daß die nach dem Trocknen erhaltenen Präparate sich nur in der Geschwindigkeit unterscheiden, mit der sie sich oxydieren. Diese ist bei Präparat A_2, bzw. dem nach Methode LEFORT sehr groß, geringer bei den Körpern der Reihe B und bei dem Präparat nach KAUFMANN bei Zimmertemperatur außerordentlich klein. Hierfür sind wohl mit Recht die Unterschiede in der Teilchengröße verantwortlich zu machen, und es bliebe noch zu untersuchen, wieweit diese einerseits durch die Struktur der Eisen(III)hydroxyde als Ausgangsstoffe, andererseits durch die Fällungs- und Oxydationsbedingungen verursacht werden. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß bei der langsamen Reaktion in der Kälte Teilchen sehr geringer Größe entstehen, die sich wegen der Unlöslichkeit des Ferroferrits bzw. seiner einen Komponente, auch bei langem Erhitzen unter der Mutterlauge nicht zu größeren umkristallisieren. Das zeigt die dreitägige spätere Erhitzung im Bombenrohr, die nicht zu einem Präparat führte, das dem nach KAUFMANN an Stabilität vergleichbar wäre. Sie verringerte nur die Unterschiede in der Oxydierbarkeit der Präparate A und B, ferner die Lösungsgeschwindigkeit in der Salzsäure und die Neigung zur Bildung kolloider Lösungen. Für die Entstehung großer Teilchen sind anscheinend schnelle und gleichzeitige Oxydation und Reaktion in der Hitze erforderlich, also Bedingungen, wie sie bei der Methode KAUFMANN vorliegen.

Die Tatsache, daß man aus dem Gitter des Magnetits durch Auswaschen Fe^{2+}-Ionen entfernen kann, führt nun, wenn man daraus die Folgerungen für den Aufbau der künstlichen Magnetite zieht, zu interessanten Ergebnissen. Es ist durch Bestimmungen an natürlichem Magnetit schon länger bekannt, daß die Elementarzelle von Fe_3O_4 24 *Fe*- und 32 *O*-Ionen enthält, und zwar bilden die Anionen eine annähernd dichteste kubische Kugelpackung, in deren Lücken die Kationen angeordnet sind. Von HÄGG[1]) und von VERWEY und DE BOER[2]) sind Untersuchungen über die Verteilung der Kationen angestellt worden. Darnach ist es wahrscheinlich, daß die kleineren Fe^{3+}-Ionen zur Hälfte in den tetraedrischen, die andere Hälfte und die Fe^{2+}-Ionen in den oktaedrischen Lücken eingebaut sind. Es sei dies durch folgendes Schema angedeutet:

[1]) G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. [2]) E. J. W. VERWEY und J. H. DE BOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936) 531.

1. $8\,Fe^{3+}$ $8\,Fe^{3+}$ $8\,Fe^{2+}$ $32\,O^{2-}$.

Ein gleiches Sauerstoffgitter besitzt, wie von drei verschiedenen Seiten[1]) gezeigt worden ist, das γ-Fe_2O_3, das unter anderem durch Oxydation künstlicher Magnetite entsteht. Die Sauerstoffaufnahme führt demnach nicht zu einer Elementarzelle mit 36 O^{2-}-Ionen, sondern zu einem unvollständigen Kationengitter:

2. $8\,Fe^{3+}$ $13\,{}^1/_3\,Fe^{3+}$ $32\,O^{2-}$.

Intensitätsberechnungen von VERWEY und DE BOER[2]) ergaben, daß die freien Gitterplätze hauptsächlich in der 16zähligen Lage vorhanden sind. Der Mechanismus der Oxydation muß also, wie schon HÄGG betont, sehr kompliziert sein, wenn man die Entstehung aus einem Magnetit der oben angedeuteten Struktur annimmt. Da man sich dabei den Vorgang so vorstellen muß, daß ein stetiges Niederbrechen eines eisenreicheren und Aufbau eines eisenärmeren Spinellgitters erfolgt, ist besonders die nichtstatistische Verteilung der Leerstellen auffallend.

Es lag nun nahe, in dem künstlichen Magnetit nach KAUFMANN ein ähnliches unvollständiges Kationengitter anzunehmen wie im γ-Fe_2O_3, da der Mindergehalt an FeO, wie wahrscheinlich gemacht wurde, nicht durch Oxydation, sondern durch Entfernung von Fe^{2+}-Ionen entsteht. Da man andererseits aus Gründen der Stabilität ein vollbesetztes Anionengitter fordern muß, läßt sich der nötige Valenzausgleich nur durchführen, wenn eine teilweise Besetzung der Anionenplätze durch OH^--Ionen angenommen wird. Dies wird dadurch wahrscheinlich, daß die scheinbaren Kristallgitterradien der O^{2-}- und OH^--Ionen sehr wenig voneinander verschieden sind (1·32 und 1·33 Å). Bei Silicaten, in denen ebenfalls das Sauerstoffgitter bestimmend ist, ist ein derartiger Ersatz von O^{2-}-Ionen auch schon bekannt[3]). Die Annahme eines unvollständigen Kationengitters ist nichts grundsätzlich Neues, da sie auch in der üblichen Auffassung der künstlichen Präparate als Mischkristalle von Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 enthalten ist. Nimmt man nun noch eine Beteiligung von OH^--Ionen am Aufbau des Gitters an, so wird damit zum wenigsten die Ursache des Gehaltes der künstlichen Magnetite an Wasser geklärt, aus dessen kontinuier-

[1]) G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. E. J. W. VERWEY, Z. Kristallogr. **91** (1935) 65. E. KORDES, Z. Kristallogr. **91** (1935) 193. [2]) E. J. W. VERWEY und J. H. DE BOER, loc. cit. [3]) Näheres über diese kristallchemischen Fragen bei F. MACHATSCHKI (Naturwiss. **26** (1938) 67, 86).

licher Abgabe beim Erhitzen[1]) auch schon auf eine Beteiligung im Gitter geschlossen werden konnte.

Der Mechanismus der Vorgänge beim Auswaschen des Bodenkörpers Fe_3O_4 mit NH_4Cl-haltiger Ammoniaklösung dürfte derart sein, daß Fe^{2+}-Ionen das Gitter verlassen und der Valenzausgleich entweder durch Austausch von O^{2-}- gegen OH^--Ionen oder durch Aufnahme von H^+-Ionen herbeigeführt wird, so daß der ganze Vorgang nach folgendem Schema verläuft:

$$\underset{\text{(im Bodenkörper)}}{[2\,Fe^{2+}+2\,O^{2-}]}+2\,H_2O=[Fe^{2+}+2\,OH^-]\;+\;\underset{\text{(als Amminkomplex gelöst)}}{Fe(OH)_2}$$

Hiernach geht von den Fe^{2+}-Ionen, die den ersetzten O^{2-}-Ionen entsprechen, nur die Hälfte in Lösung.

Nimmt man nun z. B. an, daß in einem künstlichen Magnetit nach dem oben stehenden Schema die Hälfte ($1^1/_3$) der Leerstellen ($2^2/_3$) im Kationengitter entsteht, die im γ-Fe_2O_3 vorliegen, so ergibt sich folgende Raumgitteranordnung:

$$3. \quad 8\,Fe^{3+} \qquad 8\,Fe^{3+}\;6^2/_3\,Fe^{2+} \qquad 29^1/_3\,O^{2-}\;2^2/_3\,OH^-.$$

Der FeO-Gehalt dieser Struktur, bezogen auf wasserfreies Oxyd beträgt 27·27%, der „Wassergehalt" 1·4%. Gefunden wurde bei einem Präparat nach KAUFMANN in noch feuchtem Zustand 27·5%, nach dem Trocknen 26·4% (BAUDISCH und WELO: 26·9%, FRICKE: 26·1%), den Wassergehalt bestimmte FRICKE zu 1·9%.

Bei weiterer Entfernung von $1^1/_3$ Fe^{2+}-Ionen und entsprechendem Einbau von OH^--Ionen müßte ein Gitter entstehen, das dieselbe Anzahl von Fe-Ionen enthält wie das des γ-Fe_2O_3:

$$4. \quad 8\,Fe^{3+} \qquad 8\,Fe^{3+}\;5^1/_3\,Fe^{2+} \qquad 26^2/_3\,O^{2-}\;5^1/_3\,OH^-.$$

Das dabei vorliegende Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} entspricht dem einer Verbindung $2\,FeO\cdot 3\,Fe_2O_3$, also der Zusammensetzung, die KAUFMANN selbst für sein Präparat angibt und die bei anderen Schwermetallferriten auch häufig auftritt[2]).

Im selben Temperaturgebiet, in dem die Entwässerung der Präparate vor sich geht, findet auch Oxydation statt. Nimmt man dabei folgenden Mechanismus an:

$$\begin{array}{c} 2\,OH^- = O^{2-} + H_2O \\ 2\,Fe^{2+} + O = 2\,Fe^{3+} + O^{2-} \\ \hline 2\,Fe^{2+} + 2\,OH^- + O = 2\,Fe^{3+} + 2\,O^{2-} + H_2O \end{array}$$

[1]) G. F. HÜTTIG und H. MÖLDNER, loc. cit. [2]) S. HILPERT und A. WILLE, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 291.

so werden unter gleichzeitiger Oxydation von Fe^{2+}-Ionen die OH^--Ionen durch O^{2-}-Ionen ersetzt. Aus dem nach dem teilweisen Auswaschen der Fe^{2+}-Ionen nur noch rund 27% FeO enthaltenden Präparaten (Formel 3) entsteht danach:

$$5. \quad 8\,Fe^{3+} \qquad 10^2/_3\,Fe^{3+}\;4\,Fe^{2+} \qquad 32\,O^{2-}.$$

Der daraus zu errechnende FeO-Gehalt von 16·16% stimmt mit dem praktisch erhaltenen annähernd überein (z. B. A_2: 17·3%, B_3: 16·8%, nach Methode LEFORT im allgemeinen 16 bis 17%).

Die Präparate nun, die der Zusammensetzung $2\,FeO \cdot 3\,Fe_2O_3$ (Formel 4) entsprechen, bisher jedoch noch nicht sicher dargestellt werden konnten, würden nach dem oben angedeuteten Oxydationsmechanismus unter vollständigem Ersatz der OH^--Ionen durch O^{2-}-Ionen in einen Körper der Strukturformel 2, also in γ-Fe_2O_3 übergehen, d. h. aus einem solchen Magnetit würde das γ-Fe_2O_3 ohne bedeutende Gitteränderung entstehen. Die oben stehenden Annahmen könnten aber nicht nur ganz allgemein die leichte Bildung von γ-Fe_2O_3 aus künstlichen Magnetiten erklären, sondern auch noch im besonderen die schon bemerkte auffallende Tatsache verständlich machen, daß sich die Leerstellen gerade in den höher symmetrischen oktaedrischen Lücken des Gitters befinden. Das erklärt sich jetzt daraus, daß sie durch Entfernung von Fe^{2+}-Ionen aus der 16zähligen Lage entstanden sind. Für ein γ-Fe_2O_3, das durch Entwässerung von γ-$FeOOH$ entstanden ist, kann diese Überlegung natürlich nicht gelten. Die Bestimmung der Leerstellenverteilung ist aber, soweit bekannt, an einem Oxyd vorgenommen worden, das durch Oxydation von künstlichem Magnetit hergestellt wurde.

Es entsteht nun die Frage, ob der von HÄGG angedeutete Mechanismus, der bei der Oxydation von reinem Magnetit zu γ-Fe_2O_3 angenommen werden muß, vollkommen ausgeschlossen ist. Das kann nicht der Fall sein, denn es wurde schon bemerkt, daß das Präparat (mit 23·07% FeO), aus dem das γ-Fe_2O_3 sich allein mit dem hier aufgestellten Oxydationsschema ableiten läßt, nur ein bisher nicht mit Sicherheit festgestellter Grenzfall ist. Die wirklich erhaltenen künstlichen Präparate (mit 26 bis 27% FeO) liegen in der Zusammensetzung gerade zwischen diesem und dem reinen Magnetit. Da auch sie sich vollständig in γ-Fe_2O_3 überführen lassen, muß man die Gültigkeit beider Reaktionswege während der Oxydation annehmen, wobei eine Überlagerung wegen ihrer grundsätzlichen Verschiedenheit im

allgemeinen nicht wahrscheinlich ist. Die daher zu erwartende Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit während der Oxydation tritt auch deutlich auf. So geht z. B. bei Zimmertemperatur das Präparat nach LEFORT, das, wie gezeigt wurde, durch augenblickliche Oxydation eines Körpers mit 26 bis 27% FeO entstanden sein dürfte, mit sehr geringer Geschwindigkeit weiter in Fe_2O_3-reichere Produkte über. Das Präparat nach KAUFMANN, das sich überhaupt nur bei erhöhter Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit oxydiert, ist daraufhin noch nicht eingehend untersucht worden. Es ist aber interessant, daß HÄGG[1]), der für seine Untersuchungen dieses Präparat verwendete, bei unvollständiger Oxydation eine homogene Spinellphase herstellen konnte, die, wie er berichtet, merkwürdigerweise scharfe Röntgeninterferenzen zeigte, obwohl sie während der Oxydation nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hatte. Nimmt man den hier vorgeschlagenen Mechanismus an, so kommt es bei unvollständiger Oxydation (bis zu einem Gehalt von 16% FeO) zunächst gar nicht zu einer bedeutenden Änderung des Gleichgewichtes der Gitterbausteine. Erst die weitere Oxydation, die dann nach dem von HÄGG vermuteten Mechanismus verlaufen muß, kann dieses stören und den erwarteten Einfluß auf die Interferenzen ausüben.

Noch weitere Beobachtungen zwingen zu der Annahme von zwei genau zu unterscheidenden Magnetitgittern und von zwei damit verknüpften grundsätzlich verschiedenen Reaktionswegen bei der Oxydation. So vor allem die sich widersprechenden Angaben über einmal sehr leichte, andererseits oft außerordentlich schwierige Darstellung von γ-Fe_2O_3 aus Magnetit, die sich nicht immer durch Unterschiede in der Teilchengröße erklären lassen. HILPERT[2]) hat frisch gefällten künstlichen Magnetit durch Erhitzen mit Ammoniumpersulfatlösung schon bei 100° glatt zu γ-Fe_2O_3 oxydiert. Es muß bezweifelt werden, daß diese Temperatur schon zur Zuführung der nötigen Energie genügt, die eine dauernde Gitterumwandlung nach dem Oxydationsmechanismus von HÄGG erfordert. Viel näher liegt hier die Annahme einer Entstehung über das wasserhaltige Ferroferrit $2\,FeO \cdot 3\,Fe_2O_3$ auf dem hier angegebenen Reaktionsweg durch Ersatz der eingebauten

[1]) G. HÄGG, loc. cit. Die hier entwickelte Struktur des Präparates nach KAUFMANN wurde auch einmal den Berechnungen von HÄGG zugrunde gelegt an Stelle der von ihm für sein Ausgangspräparat angenommenen Zusammensetzung Fe_3O_4. Dabei ergibt sich eine noch bessere Annäherung seiner beobachteten Dichten an die berechneten. [2]) S. HILPERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 2248.

OH^--Ionen. Andererseits schließen aber die Körper, bei denen man das ideale Magnetitgitter annehmen muß, diesen Mechanismus aus und lassen eine schwierige Oxydation erwarten. In der Tat wurde bemerkt, daß das weiter oben angeführte, der Zusammensetzung Fe_3O_4 fast entsprechende Präparat entschieden beständiger war als das sonst genau so entstandene, aber mit NH_3-NH_4Cl-Lösung ausgewaschene (A_2). Die Beobachtung deckt sich mit der von KRAUSE, daß die Oxydierbarkeit der Präparate mit steigendem Anfangsgehalt von FeO sinkt. Ferner finden sich, wie erwähnt, in der Literatur Feststellungen über schwierige Oxydation bestimmter Magnetite. MOISSAN[1]) stellte fest, daß bei tieferen Temperaturen entstandene Präparate sich zu Fe_2O_3 oxydieren, bei hohen Temperaturen gebildete dagegen nicht und schließt daraus auf zwei Modifikationen mit einem Umwandlungspunkt in dem Gebiet um 500°. In neuerer Zeit fanden WELO und BAUDISCH[2]), daß im Gegensatz zum künstlichen Magnetit, der bei 220° glatt zu magnetischem Fe_2O_3 oxydiert wurde, natürlicher erst bei 800° Fe_2O_3 ergab. Auch das überaus seltene Vorkommen des γ-Fe_2O_3 in der Natur deutet nicht auf eine leichte Oxydation des sehr häufigen Magnetits hin.

Wie schon erwähnt, hat MOISSAN auf Grund seiner Beobachtungen zwei Modifikationen des Fe_2O_3 vermutet. Nach der Einführung der Röntgenmethode konnte diese Folgerung nicht mehr aufrecht erhalten werden, da die in Frage kommenden Körper gleiche Diagramme liefern. Die Vorgänge, die sich beim Erhitzen unter Luftabschluß abspielen, sind also nicht als Umwandlung einer Modifikation in die andere zu bezeichnen. Es geht vielmehr eine Umlagerung vor sich, anscheinend in dem Temperaturbereich, in dem der CURIE-Punkt liegt. Sie beruht auf einer Vervollständigung sowohl des Kationen- als auch des Anionengitters, das bei der Wasserabspaltung gestört wird. Da die künstlichen Präparate nicht von vornherein die Zusammensetzung Fe_3O_4 besitzen, muß dabei eine neue Phase in Form von α-Fe_2O_3 auftreten. Das ist auch, wie HÄGG[3]) gezeigt hat, der Fall.

Eine Umlagerung der künstlichen Präparate hat schon HILPERT[4]) angenommen, sie aber als Absättigung offener Valenzen erklärt.

[1]) H. MOISSAN, C. R. Acad. Sci. Paris **86** (1878) 600. [2]) L. A. WELO und O. BAUDISCH, Philos. Mag. (6) **50** (1925) **399**, 408. [3]) G. HÄGG, loc. cit. [4]) R. S. HILPERT und R. SCHACHT, Ber. dtsch. chem. Ges. (B) **70** (1937) 1437. R. S. HILPERT, A. HOFFMANN und R. SCHACHT, Ber. dtsch. chem. Ges. (B) **71** (1938)

Soweit sich seine interessanten Versuche, die er mit seinen Mitarbeitern durchführte, auf das Verhalten von Magnetiten gegenüber Sauerstoff beziehen, bestätigen sie die obenstehenden Annahmen. Sie erstrecken sich aber vor allem auf die Reaktion mit Wasserstoff, Chlor und Brom nicht nur aus der Lösung gefällter, sondern auch durch Reduktion von α-Fe_2O_3 entstandener Magnetite. Da hierbei die Verhältnisse komplizierter sind, soll über die Möglichkeit, die hier entwickelten Strukturvorstellungen auch zur Erklärung der dabei auftretenden Erscheinungen heranzuziehen, erst dann berichtet werden, wenn weitere Versuche größere Klarheit erbracht haben.

Herrn Prof. O. Hahn danke ich herzlich für freundliche Unterstützung der Arbeit.

82. R. S. Hilpert, K. H. Maier und A. Hoffmann, Ber. dtsch. chem. Ges. (B) 71 (1938) 2676. — In seiner letzten kürzlich erschienenen Arbeit erwähnt der Verfasser auch schon die Möglichkeit, daß die künstlichen, bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen entstandenen Präparate nur Zwischenzustände vor Erreichung einer endgültigen Kristallordnung sind.

Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors $^{32}_{15}P$ in unwägbarer Menge aus Schwefelkohlenstoff.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 19. 12. 38.)

Es wird gezeigt, daß es sich bei der wägbaren Substanzmenge, die beim Bestrahlen von Schwefelkohlenstoff mit schnellen Neutronen neben unwägbarem Radiophosphor gebildet wird, um inaktiven Phosphor handelt, der in der weißen Modifikation in Schwefelkohlenstoff gelöst war und durch die γ-Strahlen der Neutronenquelle in die rote, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation übergeführt wird. Die entstandenen radioaktiven Phosphationen sind an dem oberflächenreichen Phosphorniederschlag nur adsorbiert und können durch Erhitzen mit Wasser davon entfernt werden. Durch genügend lange Bestrahlungsdauer wird der ursprünglich gelöste Phosphor völlig aus dem Schwefelkohlenstoff entfernt. Dann erst erhält man nach dem Bestrahlen mit schnellen Neutronen durch Ausschütteln mit Wasser den Radiophosphor in unwägbarer Menge.

Erbacher und Philipp konnten durch ihre Annahme, daß die durch Bestrahlung organisch gebundener Atome entstehenden radioaktiven Atome als Ionen vorliegen, zum erstenmal Wege angeben, die die radioaktive Atomart in gewichtsloser Menge von der großen Menge des bestrahlten inaktiven Elements abzutrennen gestattet. Die Abtrennung auf diesen Wegen ist selbst dann möglich, wenn die entstandene radioaktive Atomart mit dem bestrahlten inaktiven Element isotop ist[1]). Wenn die organische Verbindung und, sofern sie nicht flüssig ist, ihr Lösungsmittel nicht wasserlöslich ist bzw. keine merkliche Hydrolyse erleidet, lassen sich die radioaktiven Ionen mit Wasser ausschütteln. Im anderen Falle kann man die radioaktiven Ionen mit einem geeigneten Adsorptionsmittel wie z. B. gereinigter Adsorptionskohle ausschütteln und dann die Ionen durch Kochen mit Wasser wieder in Lösung bringen. Auf die beschriebene Weise wurde bereits die Abtrennung der radioaktiven Atomarten in

[1]) Voraussetzung dabei ist natürlich, daß die bei der Bildung der isotopen Atome frei werdende Energie ausreicht zur Loslösung dieser getroffenen Atome aus dem Molekülverband der organischen Verbindung.

gewichtsloser Menge von den stabilen Isotopen durchgeführt bei Chlor, Brom, Jod[1]) und Phosphor[2]). Die Herstellung der künstlichen radioaktiven Atomarten war in allen Fällen durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen erfolgt. Dabei wird das Neutron von dem bestrahlten Atomkern aufgenommen, wodurch also die Masse des Atoms erhöht wird, während seine Ladung unverändert bleibt. Dieser zur Isotopenbildung führende Prozeß tritt bei fast allen Elementen des periodischen Systems auf.

Besonders bei den leichteren Elementen sind auch noch Prozesse möglich, bei denen das Neutron in den Atomkern eingefangen und ein Proton oder ein α-Teilchen daraus abgespalten wird. Durch die beiden zuletzt genannten Prozesse entstehen somit radioaktive Atomarten von anderer Kernladung und damit von anderen chemischen Eigenschaften. Gegenüber den beiden zuletztgenannten tritt jedoch der Einfangprozeß, der zur Isotopenbildung führt, in der Regel sehr viel häufiger auf.

Eine Ausnahme hiervon bildet die Gewinnung des β-strahlenden radioaktiven Phosphors $^{32}_{15}P$ ($T = 15$ Tage) durch Neutronenbestrahlung. Denn der bei der Bestrahlung von Schwefel mit schnellen Neutronen auftretende Prozeß $^{32}_{16}S + ^{1}_{0}n = ^{1}_{1}H + ^{32}_{15}P$, bei dem ein Proton abgespalten wird, tritt sehr viel häufiger auf als der mit langsamen Neutronen auftretende Einfangprozeß $^{31}_{15}P + ^{1}_{0}n = ^{32}_{15}P$, der zur Isotopenbildung führt. Nun konnte bereits gezeigt werden, daß der nach dem zuletzt genannten Einfangprozeß gebildete Radiophosphor $^{32}_{15}P$ in gewichtsloser Menge auf den oben angegebenen Wegen von dem bestrahlten, als Triphenylphosphat in Benzollösung vorliegenden inaktiven Isotop abgetrennt werden kann. Um so einfacher mußte demnach die Abtrennung des Radiophosphors in gewichtsloser Menge von dem bestrahlten inaktiven Element sein, wenn er nach dem zuerst genannten Prozeß durch Bestrahlung von organisch gebundenem Schwefel, z. B. Schwefelkohlenstoff mit schnellen Neutronen gebildet wird. Zwei vor kurzem veröffentlichte Arbeiten hatten jedoch wider Erwarten ein anderes Ergebnis.

---

[1]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 169. Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 893. Erbacher und Philipp sind dabei bewußt einen anderen Weg als Szilard und Shalmers (Nature **134** (1934) 462) gegangen, die zwar eine erhebliche Anreicherung des Radiojods gegenüber dem stabilen Jod aber nicht die Isolierung mit gewichtsloser Menge erzielten. [2]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 263.

Govaerts[1]) hat den Radiophosphor aus bestrahltem Schwefelkohlenstoff durch Anlegen eines elektrischen Feldes an zwei Messing- bzw. Kupferelektroden zusammen mit einem gewichtsmäßigen Niederschlag erhalten. Da er den Schwefelkohlenstoff vorher noch durch Schütteln mit Sublimat und Destillation gereinigt hatte, glaubte er anfangs[2]) radioaktiven Phosphor in wägbarer Menge als schwarzes Kupferphosphid vor sich zu haben. Eine den Tatsachen entsprechende Erklärung für die gefundene Niederschlagsbildung fehlte.

Maier-Leibnitz[3]) hat ebenfalls Schwefelkohlenstoff mit schnellen Neutronen bestrahlt. Er fand, daß sich von dem dabei gebildeten Radiophosphor nur wenig mit Wasser ausschütteln läßt, während fast die gesamte Menge an Radiophosphor von einem Niederschlag mitgerissen wird, der bei der Bestrahlung von Schwefelkohlenstoff auftritt. Um den Radiophosphor in Lösung zu erhalten, oxydiert Maier-Leibnitz den Niederschlag mit Salpetersäure und gibt Phosphat zu, in dem sich der Radiophosphor verteilt.

Da nun nach den eingangs ausgeführten Darlegungen die Gewinnung des Radiophosphors in unwägbarer Menge durch Ausschütteln des bestrahlten Schwefelkohlenstoffes mit Wasser ohne weiteres gelingen mußte, habe ich die vorliegende Untersuchung durchgeführt. Hierzu wurden drei verschiedene Lieferungen von „Schwefelkohlenstoff für analytische Zwecke und Reagenz D.A.B. 6“ der Firma Schering, Berlin, verwendet. Als Neutronenquelle dienten 100 mg Radium + Beryllium[4]). Das Ergebnis dieser Untersuchung sei hier kurz wiedergegeben.

In dem käuflichen Schwefelkohlenstoff ist von der Herstellung herrührend eine gewisse, verhältnismäßig kleine Menge von weißem Phosphor gelöst enthalten. In 1 Teil Schwefelkohlenstoff können sich bekanntlich 18 Teile weißer Phosphor lösen[5]). Solche Lösungen von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff liefern durch Belichten oder durch Erhitzen ein orange- oder scharlachrot gefärbtes Pulver von rotem Phosphor[6]).

Durch diese Energiezufuhr wird somit der Übergang des Phosphors aus dem bei gewöhnlicher Temperatur metastabilen Zustand

[1]) J. Govaerts, Nature **141** (1938) 871. [2]) J. Govaerts, Nature **141** (1938) 1103. [3]) H. Maier-Leibnitz, Z. angew. Ch. **51** (1938) 545. [4]) O. Erbacher und K. Philipp, loc. cit. [5]) Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. III. Leipzig: Hirzel 1907. S. 375. Dieser Band wird im folgenden einfach mit „Abegg“ zitiert. [6]) Abegg, S. 382.

des weißen Phosphors in die stabile Modifikation des roten Phosphors beschleunigt, deren freie Energie kleiner ist, was auch aus ihrer viel geringeren Löslichkeit, z. B. in Schwefelkohlenstoff, hervorgeht[1]). Denn in Schwefelkohlenstoff ist der hellrote Phosphor nur spurenweise löslich[2]), der rote Phosphor fällt deshalb bei seiner Umwandlung aus der in Schwefelkohlenstoff gelösten weißen Form infolge Belichtung oder Erhitzen aus.

Bei den geringen gelösten Mengen von weißem Phosphor, die beim käuflichen Schwefelkohlenstoff in Frage kommen, reicht aber etwa das zur wiederholten Destillation notwendige Erhitzen nicht aus, um eine Umwandlung in merklicher Menge zu erzielen. Ich habe 250 cm³ frischen Schwefelkohlenstoff 14 Stunden lang mit Rückflußkühler gekocht und dadurch nur die Abscheidung von einzelnen kleinen roten Substanzteilchen erzielt, die sich in Ammoniakatmosphäre dunkelbraun bis schwarz färbten, also Phosphor waren. Auch gegen die Belichtung sind derartige sehr verdünnte Lösungen von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff ziemlich beständig. 250 cm³ frischer Schwefelkohlenstoff wurden in einer farblosen Jenaer Glasflasche $5^1/_2$ Stunden mit der Quecksilberlampe bestrahlt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelkohlenstoffes zeigte sich auf dem Filter eine schwache rote Färbung, die, wie die Phosphorprobe nach FEIGL[3]) nach erfolgter Oxydation ergab, von rotem Phosphor herrührte.

Wenn man nun einen solchen, wenig weißen Phosphor gelöst enthaltenden Schwefelkohlenstoff längere Zeit mit einer Neutronenquelle aus Radium—Beryllium bestrahlt, bewirkt die dauernd durch die γ-Strahlung des Radiums zugeführte Energie, daß sich der gelöste weiße Phosphor allmählich in den roten Phosphor umwandelt, der wegen seiner praktischen Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff als roter Niederschlag ausfällt.

Dieser rote Niederschlag, der nach Oxydation mit Brom und Wasser als Phosphor festgestellt[3]) wurde, enthält bei genügender Menge, wie auch MAIER-LEIBNITZ gefunden hat, fast den gesamten radioaktiven Phosphor (z. B. 90%). Letzterer läßt sich jedoch fast vollständig durch Kochen mit destilliertem Wasser und Filtrieren der heißen Lösung von dem inaktiven Phosphor wieder abtrennen (z. B. bis auf 5%). Die durch die Bestrahlung gebildeten radioaktiven

[1]) ABEGG, S. 387. [2]) ABEGG, S. 383. [3]) F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 3. Aufl. 1938. S. 334. Vgl. auch O. ERBACHER, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 268.

Phosphationen waren also, mindestens zum größten Teil, nur am oberflächenreichen Niederschlag adsorbiert gewesen. Ein maßgeblicher Austausch zwischen dem (inaktiven) elementaren Phosphor und den (radioaktiven) Phosphationen findet demnach nicht statt, analog dem Befund von WILSON[1]), der keinen Austausch der Phosphoratome zwischen Phosphorsäure und phosphoriger Säure feststellen konnte. Ein kleiner Teil (z. B. 10%) der radioaktiven Phosphationen war in dem Schwefelkohlenstoff verteilt und wurde daraus durch Ausschütteln mit destilliertem Wasser gewonnen.

Übrigens sind auch im frischen, also weißen Phosphor gelöst enthaltenden Schwefelkohlenstoff kleine Mengen Phosphationen, durch Oxydation entstanden, enthalten. So ließen sich aus 250 cm^3 frischem Schwefelkohlenstoff mit 50 cm^3 Wasser in 4 Stunden insgesamt Phosphationen entsprechend etwa 10^{-6} g P ausschütteln, wie nach dem Eindampfen der gesamten Wasserlösung bis auf einen Tropfen festgestellt wurde[2]).

Je länger bzw. je öfter nun eine Schwefelkohlenstofflösung (mit einer bestimmten Radiummenge) bestrahlt wird, desto mehr von dem gelösten weißen Phosphor wird in roten Phosphor umgewandelt und desto ärmer an gelöstem weißen Phosphor wird der filtrierte Schwefelkohlenstoff.

Dabei nimmt der Prozentsatz der am roten Niederschlag adsorbierten Radiophosphationen mit der Niederschlagsmenge sehr rasch ab, der beim Ausschütteln mit Wasser in Lösung gehende Anteil an Radiophosphor steigt also gewaltig an. Schließlich kommen wir an einen Punkt, wo aller inaktiver Phosphor aus dem Schwefelkohlenstoff entfernt ist, und deshalb der radioaktive Phosphor aus dem mit schnellen Neutronen bestrahlten Schwefelkohlenstoff durch Ausschütteln mit Wasser in unwägbarer Menge gewonnen werden kann, wie es nach dem eingangs Gesagten der Fall sein muß. Betont sei, daß für viele Zwecke ein geringer Gehalt an inaktiver Phosphorsäure in der Lösung des Radiophosphors nicht stört. Man kann dann die Lösung verwenden, die durch Ausschütteln des bestrahlten käuflichen (phosphorhaltigen) Schwefelkohlenstoffes mit Wasser bzw. Auskochen des ausgefallenen roten Phosphors mit Wasser gewonnen wird.

Zum Schlusse noch ein Wort über die Ausbeute an $^{32}_{15}P$. Ich habe die Bestrahlung des Schwefelkohlenstoffes folgendermaßen ausgeführt.

[1]) J. N. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2697. [2]) F. FEIGL, loc. cit., S. 334.

Die den Schwefelkohlenstoff enthaltende Flasche wurde mit einem durchlochten Korkstopfen verschlossen, in den ein kräftiges am unteren Ende zugeschmolzenes Glasrohr (12·5 mm innerer Durchmesser, 1·5 mm Wandstärke) geschoben war. Das Rohr tauchte soweit in den Schwefelkohlenstoff ein, daß sich das darin befindliche Neutronenpräparat in der Mitte des Flüssigkeitsvolumens befand. Auf diese Weise bekommt man bei der Bestrahlung von 0·75 l Schwefelkohlenstoff mit einer Neutronenquelle von 100 mg Radium +Beryllium Aktivitäten, die (vom Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit destilliertem Wasser in der Bestrahlungsflasche abgetrennt) nach einer Bestrahlungsdauer von 1 Tag etwa 4000, 3 Tagen 8000, 5 Tagen 12700 und 18 Tagen 32000 Ausschläge pro Minute im Zählrohr zeigen. Dabei geben diese Zahlen aus geometrischen Gründen nur etwa den zehnten Teil der wirklich zerfallenden Atome an.

Die Bestimmung von Korngrößen und von Diffusionskonstanten aus dem Emaniervermögen[1]).

(Die Theorie der Emaniermethode.)

Von

S. Flügge und **K. E. Zimens.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 38.)

Inhalt.

Seitdem O. Hahn 1923 zum ersten Male die Emaniermethode zur Untersuchung chemischer Probleme heranzog, und damit ein neues Feld der angewandten Radiochemie eröffnete, sind aus seiner Schule eine große Reihe von Arbeiten hervorgegangen, in denen die praktische Anwendbarkeit dieser Methode geprüft worden ist. Der Zweck dieser Arbeit ist es nun, erstmals zu versuchen, die quantitativen Zusammenhänge des EV einer Substanz mit ihrer Oberfläche, Teilchengröße und der Diffusionskonstanten zu formulieren, und festzustellen, ob und wieweit uns das EV über diese Größen Aufschluß geben kann[3]).

[1]) Vgl. den Vortrag des einen von uns (Z.) auf der Bunsentagung in Breslau, Juni 1938, Z. Elektrochem. **44** (1938) 590. [2]) EV = Emaniervermögen. [3]) Eine kurze Einführung in die Methode, deren Grundlagen im folgenden vorausgesetzt werden, und weitere Literaturangaben finden sich bei K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231.

Das Kornmodell.

Um das EV einer Substanz zu berechnen, ist es notwendig, ein geeignetes Modell zugrunde zulegen. Im allgemeinen können wir die zu untersuchenden Substanzen etwa so beschreiben: Die kleinsten Einheiten sind die von der Röntgenographie zu erfassenden sogenannten Primärteilchen, d. h. Einkristalle. Mit Hilfe der Formeln von v. LAUE und BRILL kann man aus dem Röntgenbild die Größe, den Fehlordnungsgrad (Lockerstellenhäufigkeit) und die Gitterkonstante (Auflockerung des Gitters) erschließen. Diese Einheiten sind daher meist ziemlich gut bekannt[1]). Eine Vielzahl solcher Primärteilchen bilden zusammen die als Sekundärteilchen oder in dieser Arbeit kurz als „Körner" bezeichneten größeren Einheiten. Wir werden im folgenden diese Sekundärteilchen stets als homogene und isotrope Substanzen behandeln, wozu wir deshalb berechtigt sind, weil beim Zusammenwachsen vieler Einkristalle zum Korn die Auszeichnung bestimmter Richtungen verschwindet. Die Isotropie ist also zumeist (beim Vorliegen solcher Sekundärteilchen) gewahrt. Freilich können wir für alle Diffusionserscheinungen das Korn nicht unbedingt als homogene Substanz ansprechen, da sich die Diffusion wohl leichter längs der Grenzflächen vollzieht, an denen die einzelnen Einkristalle zusammengewachsen sind, als quer durch das Gitter. Nun sind diese Grenzflächen aber statistisch über das Korn verteilt, so daß für die Berechnung des gesamten durch die äußere Kornoberfläche tretenden Nettodiffusionsstroms — und nur für diesen interessieren wir uns — die Vorstellung homogener Materie erlaubt sein dürfte.

Es soll zunächst das EV eines einzelnen kugelförmigen Korns berechnet werden. Dieses setzt sich zusammen erstens aus dem Oberflächenanteil (ε_R), der davon herrührt, daß die entstehenden Emanationsatome eine endliche Rückstoßreichweite haben, deren Ende bei einem bestimmten Bruchteil außerhalb des Korns liegt, und zweitens aus dem Diffusionsanteil (ε_D), zu dessen Erfassung es nötig ist, den durch die Kornoberfläche tretenden Nettodiffusionsstrom zu berechnen. Dieser Diffusionsstrom ist aber wieder mit dem Oberflächeneffekt gekoppelt, da er dem Konzentrationsgefälle an der Oberfläche proportional ist, und dies verringert wird durch die Konzentrationsverminderung, die in der Nähe der Oberfläche vom Rückstoß hervorgerufen wird.

[1]) Vgl. zahlreiche Arbeiten von R. FRICKE und Mitarbeitern, z. B. Z. Elektrochem. 44 (1938) 291.

1. Das Emaniervermögen eines einzelnen Korns.

a) Der Rückstoßanteil (ε_R).

Es sei C die Konzentration (Teilchenzahl je Kubikzentimeter) und Λ ($\sec^{-1}$) die Zerfallskonstante der in die Substanz eingebauten radioaktiven Atomart (z. B. Radium oder *Th X*). Bei ihrem Zerfall bildet sich eine Emanation (z. B. Radon oder Thoron), deren Konzentration c und deren Zerfallskonstante λ sei. Es wird angenommen, daß C zeitlich (d. h. während der Versuchsdauer) und räumlich konstant sei. Damit sind allerdings alle diejenigen Fälle von der Diskussion ausgeschlossen, wo die Einlagerung der Muttersubstanz der Emanation vorzugsweise an den Kornoberflächen erfolgt; dagegen erfassen wir sowohl den Fall der gleichmäßigen Einlagerung in das Gitter wie auch den Fall der inhomogenen Verteilung innerhalb der Primärteilchen[1]). Befindet sich die Emanation mit ihrer Muttersubstanz im radioaktiven Gleichgewicht, so ist ihre Konzentration c von der Zeit unabhängig (stationärer Zustand). Dagegen ist c natürlich eine Funktion des Ortes. Wir betrachten bis zum Ende von Abschnitt 4 immer nur stationäre Zustände.

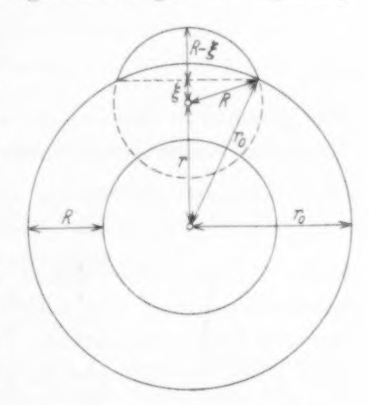


Fig. 1. Zum Rückstoßeffekt.

Wir wollen das EV zunächst definieren[2]) als das Verhältnis der je Zeiteinheit aus der Oberfläche austretenden Zahl von Emanationsatomen zu der je Zeiteinheit im Präparat insgesamt gebildeten Anzahl. Aus dieser Definition können wir mit Hilfe der Fig. 1 leicht folgende Beziehung zwischen EV, Rückstoßreichweite R und Kornradius r_0 ableiten: Von den an der Oberfläche des kugelförmig angenommenen Kornes entstehenden Emanations-

[1]) Z. B. Mischkristallbildung unter An- oder Abreicherung der radioaktiven Komponente. Vgl. dazu N. Riehl, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 224. Besteht dadurch, daß die Größe der Körner mit der der Primärteilchen vergleichbar ist, die Gefahr einer ungleichmäßigen Verteilung über das Korn, so läßt sich häufig eine hinreichend gleichmäßige Verteilung durch die experimentellen Bedingungen bei der Herstellung erreichen (Umkristallisieren durch Schütteln und dergleichen).

[2]) Die allgemeinere, auch für nichtstationäre Verhältnisse gültige Definition des EV vgl. S. 212. Sie enthält die obige Definition als Grenzfall für stationäre Verhältnisse.

atomen werden durch den Rückstoß gerade die Hälfte in die Luft, die andere Hälfte aber in die Substanz geschleudert. Die Atome, die weiter als R von der Oberfläche entfernt entstehen, bleiben alle in der festen Substanz stecken. Der Bruchteil $q(r)$ von Emanationsatomen, der von einer dazwischenliegenden Stelle mit dem Radius r an die Oberfläche gelangt, ist gleich dem Verhältnis der Oberfläche der Kugelkalotte mit der Höhe $R-\xi$ zur Gesamtoberfläche der Kugel mit dem Radius R:

$$q(r) = \frac{2\pi R(R-\xi)}{4\pi R^2} = \frac{R-\xi}{2R} \qquad (\xi \leqq R).$$

(Für $\xi = 0$ ist z. B. $q(r) = 1/2$, für $\xi = R$ ist $q(r) = 0$.) ξ ergibt sich elementargeometrisch zu

$$\xi = \frac{r_0^2 - R^2 - r^2}{2r},$$

also ist

$$q(r) = \frac{2Rr - (r_0^2 - R^2) + r^2}{4Rr}. \tag{1}$$

Die gesamte in der Zeiteinheit aus der Oberfläche des Korns durch Rückstoß austretende Menge an Emanation ist dann:

$$N_R = CA\,4\pi \int\limits_{r_0-R}^{r_0} q(r) r^2\,dr, \tag{2}$$

wobei CA die je Zeiteinheit im Kubikzentimeter gebildete Zahl der Emanationsatome und $4\pi r^2 dr$ das zwischen den Radien r und $r+dr$ liegende Volumelement ist. Die Formel gilt für $2r_0 \geqq R$, anderenfalls tritt jedes entstehende Emanationsatom sofort aus dem Korn aus (100% EV). Die Ausführung des Integrals (2) ergibt

$$N_R = CA\pi\left(Rr_0^2 - \frac{1}{12}R^3\right). \tag{3}$$

Dividieren wir N_R durch die Anzahl der je Sekunde im Korn insgesamt gebildeten Emanationsatome: $\frac{4}{3}\pi r_0^3 CA$, so erhalten wir das durch Rückstoß bedingte EV eines einzelnen Korns:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4}\frac{R}{r_0} - \frac{1}{16}\left(\frac{R}{r_0}\right)^3 \qquad (2r_0 \geqq R). \tag{4}$$

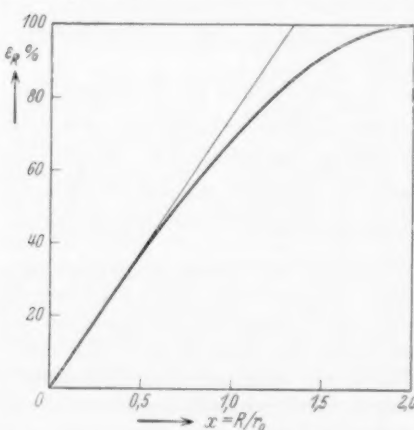


Fig. 2. Das EV durch Rückstoß als Funktion von R/r_0 nach Gl. (4). [Gerade: Gl. (5).]

Da R zumeist von der Größenordnung 10^{-6} cm ist, geht der

Anwendungsbereich dieser Formel bis zu Körnern dieser Größe herunter. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, kann man für etwas größere Körner (für $\varepsilon_R < 35\%$) das zweite Glied vernachlässigen:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4}\frac{R}{r_0}. \tag{5}$$

Für ein würfelförmig angenommenes Korn der Kantenlänge a ergibt sich in der gleichen Näherung:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{2}\frac{R}{a}, \tag{5a}$$

für einen sehr langen zylindrischen Stab vom Radius ϱ:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2}\frac{R}{\varrho}, \tag{5b}$$

und für ein beliebig geformtes Korn ganz allgemein:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{4} R \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}. \tag{5c}$$

b) Der Diffusionsanteil (ε_D).

Um das gesamte EV eines Korns zu bekommen, hat man zu N_R nun weiter die Zahl der Teilchen zu zählen, die infolge der Diffusion das Korn verlassen. Ihre Anzahl je Zeiteinheit ist

$$N_D = -D\,4\pi r_0^2 \left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=r_0}, \tag{6}$$

wobei D die Diffusionskonstante und $(dc/dr)_{r=r_0}$ das Konzentrationsgefälle der Emanation an der Kornoberfläche ist. Das zugehörige EV ist daher

$$\varepsilon_D = \frac{N_D}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 C \Lambda} = -\frac{3D}{C\Lambda r_0}\left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=r_0}. \tag{7}$$

Unsere Aufgabe besteht also darin, das Konzentrationsgefälle an der Kornoberfläche zu berechnen.

Die Funktion $c(r)$ muß folgender Differentialgleichung genügen, sobald stationäre Verhältnisse herrschen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + \Lambda C - \lambda c - \Lambda C q(r) = 0. \tag{8}$$

Hierin bedeuten $D\Delta c$ die Anzahl Emanationsatome, die infolge der Änderung des Konzentrationsgefälles von Ort zu Ort (zweite Ableitung!) mehr in das Volumelement an der Stelle r hinein als aus ihm hinausfließen. ΛC ist die Anzahl der sekundlich im Volumelement erzeugten Emanationsatome; λc die Anzahl der sekundlich davon

weiter zerfallenden. Das letzte Glied endlich bedeutet den Verlust infolge des Rückstoßes, und zwar ist

$$q(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leqq r_0 - R, \\ \dfrac{2Rr - (r_0^2 - R^2) + r^2}{4Rr} & \text{für } r_0 - R \leqq r \leqq r_0 \end{cases} \tag{9}$$

der bereits angegebene Bruchteil der Emanationsatome, welcher das Korn infolge Rückstoßes sofort verläßt.

Die Integration der Differentialgleichung geschieht folgendermaßen: Die allgemeine Lösung der homogenen Gleichung ist

$$c = \frac{a_1}{r} \mathfrak{Sin} \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\, r + \frac{a_2}{r} \mathfrak{Cof} \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\, r. \tag{10}$$

Für das Innengebiet $0 < r \leqq r_0 - R$, wo $q(r) = 0$ ist, kann man auch sofort die spezielle Lösung $c = \Lambda C/\lambda$ der inhomogenen Gleichung angeben; die Randbedingung, daß c an der Stelle $r = 0$ endlich bleiben, oder was dasselbe ist, $dc/dr = 0$ sein muß, ergibt $a_2 = 0$, so daß im Innengebiet

$$c = \frac{\Lambda C}{\lambda} - \frac{c_0}{r} \mathfrak{Sin} \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\, r \tag{11}$$

wird. Die Integrationskonstante c_0 kann zunächst nicht bestimmt werden.

In der äußeren Ringzone $r_0 - R \leqq r \leqq r_0$, wo $q(r) \neq 0$ ist, läßt sich ebenfalls leicht eine partielle Lösung der inhomogenen Gleichung angeben. Transformiert man nämlich auf die Variable $u = rc$, so tritt in der neuen Differentialgleichung für u als Inhomogenität $\Lambda C r(1-q)$ auf, und das ist eine quadratische Form in r. Es folgt daraus sofort, daß auch u eine quadratische Form in r sein muß, und die Ausrechnung der Koeffizienten ergibt in einfacher Weise für die vollständige Lösung der Gleichung

$$c = \frac{\Lambda C}{4\lambda R} \left\{ \frac{r_0^2 - R^2}{r} - \frac{2D}{\lambda r} + 2R - r \right\} + \frac{c_1}{r} \mathfrak{Sin} \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\, r + \frac{c_2}{r} \mathfrak{Cof} \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\, r. \tag{12}$$

Die Lösung enthält also noch drei Konstanten c_0, c_1 und c_2, zu deren Bestimmung uns drei Bedingungen zur Verfügung stehen: c und dc/dr sollen bei $r = r_0 - R$ keine Unstetigkeit haben, d. h. die nach Gleichung (11) und (12) berechneten Werte an dieser Stelle zusammenpassen. Die dritte Bedingung ist das Verschwinden der Konzentration an der Oberfläche: $c(r_0) = 0$[1].

Berechnet man hieraus die Konstanten, so kann man die Funktion $c(r)$ vollständig hinschreiben. Die Berechnung ist elementar, aber umständlich. Es soll daher gleich das Schlußergebnis mitgeteilt

[1]) Herrscht außerhalb der Körner noch eine merkbare Konzentration der Emanation (c_a), so trifft diese Bedingung nicht mehr zu. Die weiter unten abgeleiteten Gleichungen (14) und (15) für das EV wären dann durch einen Faktor $\left(1 - \frac{\lambda c_a}{\Lambda C}\right)$ zu ergänzen. Die Bedingung für die Gültigkeit unserer Betrachtungen ist also $\lambda c_a \ll \Lambda C$, oder, da die Gleichgewichtskonzentration c_i im Präparat $c_i = \Lambda C/\lambda$ ist: $c_a \ll c_i$.

werden, nämlich das gemäß Gleichung (7) infolge der Diffusion auftretende ε_D, das man am geschicktesten schreiben kann unter Einführung der beiden dimensionslosen Größen

$$x = R/r_0 \quad \text{und} \quad y = r_0 \sqrt{\frac{\lambda}{D}}. \tag{13}$$

x ist das Verhältnis der Dicke der „Oberflächenschicht" im Sinne des Rückstoßeffektes zum Kornhalbmesser; y ist das Verhältnis des Kornhalbmessers zu einer für die Diffusion charakteristischen Länge, dem „Diffusionsweg" $\sqrt{D/\lambda}$, den ein Emanationsatom im Mittel während seiner Lebensdauer durch Diffusion zurücklegt.

Das EV durch Diffusion wird unter Einführung von x und y:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_D = \frac{3}{2y^2}\left\{\frac{1}{x} - \frac{1}{x}\,\frac{\mathfrak{Sin}\,y(1-x)}{\mathfrak{Sin}\,y} - 1\right\} \\ + \frac{3}{2y}\left\{\left(1 - \frac{x}{2} - \frac{1}{xy^2}\right)\mathfrak{Cot}\,y + \frac{1}{xy^2}\,\frac{\mathfrak{Cof}\,y(1-x)}{\mathfrak{Sin}\,y}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Der zulässige Wertebereich dieser Formel ist $2r_0 \geqq R$, ebenso wie der von Gleichung (4). Setzt man gerade den Grenzwert $2r_0 = R$, also $x = 2$ ein, so ergibt Gleichung (4) $\varepsilon_R = 1$ und Gleichung (14) $\varepsilon_D = 0$, wie es sein muß. Andere wichtige Grenzfälle von Gleichung (14) sind folgende:

a) Es sei $y(1-x) \gg 1$ und $y \gg 1$, so daß man für die Hyperbelfunktionen $\mathfrak{Sin}\,y = \frac{1}{2}e^y$, $\mathfrak{Cot}\,y = 1$ einführen darf. Das ist schon für $y(1-x) > 5$ in sehr guter Näherung statthaft. Gleichung (14) nimmt dann die viel einfachere Gestalt an

$$\varepsilon_D = \frac{3}{2y^2}\left\{(y-1)\left(1 + \frac{1}{xy} - \frac{1}{xy}\,e^{-xy}\right) - \frac{1}{2}\,xy\right\}. \tag{14a}$$

b) Der Kornhalbmesser sei sehr groß gegen die Dicke R der Oberflächenschicht, d. h. $x \ll 1$. Dann ist

$$\varepsilon_D = \frac{3}{y}\left(\mathfrak{Cot}\,y - \frac{1}{y}\right). \tag{15}$$

Für $y > 3$ wird in sehr guter Näherung

$$\varepsilon_D = \frac{3}{y}\left(1 - \frac{1}{y}\right) \tag{15a}$$

und für große y endlich asymptotisch

$$\varepsilon_D = \frac{3}{y}. \tag{15b}$$

Wir können jetzt das EV einer Substanz, die aus einzelnen Körnern besteht, unter der Voraussetzung, daß Teilchen, die ein Korn verlassen haben, nicht in ein anderes eindringen, als Summe $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_D$ darstellen, wobei nur noch zwei Parameter x und y zur

Beschreibung erforderlich sind. So wird z. B. für große Körner, d. h. für kleine EV, nach Gleichung (5) und (15b)

$$\varepsilon = \frac{3}{4}x + \frac{3}{y}. \tag{16}$$

Das sich so ergebende EV ist in Fig. 3 als Funktion von y für verschiedene Werte des Parameters x innerhalb der zulässigen Grenzen $0 \leq x \leq 2$ aufgezeichnet. Für jeden Parameterwert x wird ε_R, das ja nach Gleichung (4) nur von x abhängt, eine Konstante, zu der man ε_D, d. h. eine Funktion von x und y hinzuzufügen hat, welche für große y gegen Null geht. Der jeweils durch einen kurzen horizontalen

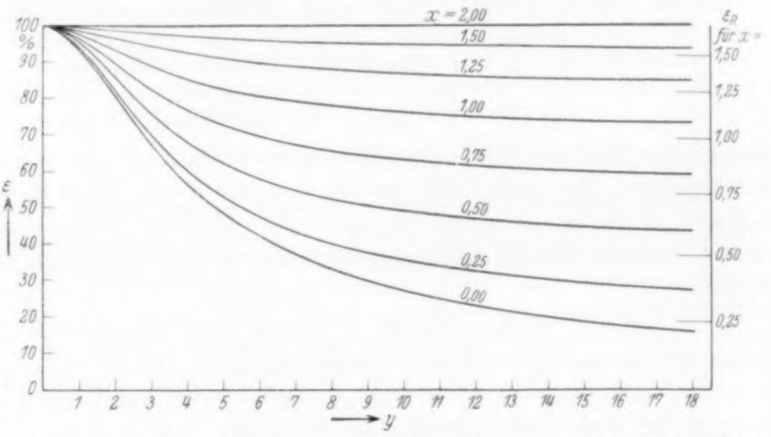


Fig. 3. Abhängigkeit des EV eines einzelnen Kornes von den beiden Parametern x und y, berechnet nach den Gleichungen (4) und (14).

Strich am rechten Rande der Figur angedeutete asymptotische Wert für große y ist also der Anteil, der vom Rückstoß herrührt; der Rest stammt von der Diffusion. Für $x = 0$ (große Körner) ist $\varepsilon_R = 0$ und die Kurve stellt den reinen Diffusionseffekt nach Gleichung (15) dar; für $x = 2$ sind die Körner so klein, daß jedes Teilchen sofort durch Rückstoß ins Freie gelangt und keine Teilchen mehr übrig bleiben als Träger des Diffusionsstromes: $\varepsilon_R = 1$, $\varepsilon_D = 0$.

2. Das Zusammenwirken mehrerer Körner.

a) Der Einfluß auf den Rückstoßanteil.

Ein aus einem Korn durch Rückstoß ausgeschleudertes Emanationsatom kann in den im allgemeinen mit Luft gefüllten Poren (Zwischenräumen zwischen den Körnern) einen Weg zurücklegen.

der sehr viel länger ist als der, den es im Korn zurückzulegen imstande wäre. Werden also die Abstände zwischen den einzelnen Körnern klein genug, so wird häufig ein Rückstoßatom auf ein zweites Korn auftreffen. Dann kann es in das Korn eindringen und darin stecken bleiben, solange der Korndurchmesser nicht kleiner als die Rückstoßreichweite wird ($2r_0 \geqq R$). Es scheidet damit also aus der Zahl der Teilchen aus, die durch Rückstoß emittiert werden. Es gibt aber noch eine zweite Möglichkeit: Das Rückstoßatom bringt längs seiner Bahn die Substanz zum Schmelzen und diffundiert nach dem Eindringen in ein zweites Korn aus diesem so gebildeten „Granattrichter" wieder heraus, ehe der Trichter wieder erstarrt ist[1]).

Der „Trichtereffekt".

Um diese wesentliche Frage nach dem Verhalten eines Rückstoßatoms beim Auftreffen auf ein Korn zu beantworten, kann man zunächst folgende Überlegung anstellen: Die Eindringtiefe eines Rückstoßatoms in einen Kristall ist etwa von der Größenordnung 100 Gitterkonstanten. Auf dieser Strecke wird die insgesamt verfügbare Energie von rund 10^5 e-Volt umgesetzt in thermische Energie der Kristallatome, wobei für unsere Überlegungen gleichgültig ist, in welchem Umfange das durch direkte Impulsübertragung auf die Atome oder durch die Vermittelung sekundärer Elektronen geschieht. Die Gitterenergie verschiedener Substanzen schwankt nun etwa zwischen den Größenordnungen $^1/_{10}$ e-Volt (Molekülgitter) bis 10 e-Volt (Ionengitter). Die verfügbare Energie des Rückstoßteilchens genügt demnach, um einen Bezirk zum Schmelzen zu bringen, der 10^6 bis 10^4 Atome umfaßt, also bei einer Tiefe von 100 Gitterkonstanten einen Querschnitt von 10^4 bis 10^2 Atomen oder einen Durchmesser von 100 bis 10 Gitterkonstanten besitzt. Mit anderen Worten: Ein Rückstoßatom, das in einen Kristall eindringt, reißt einen Trichter auf, der schlimmstenfalls etwa ebenso breit wie tief ist, und bringt in diesem ganzen Bezirk die Kristallsubstanz zum Schmelzen; es bildet sich nicht wie bei einem α-Teilchen ein Schußkanal aus, der um Größenordnungen länger als breit ist.

Der Gedanke, daß ein Emanationsatom leicht rückwärts durch die Schmelze den Trichter wieder verläßt, ehe diese wieder zum

---

[1]) Dieser Gedanke wurde zuerst von Herrn Dr. Walling geäußert, um damit eventuell das nahezu 100%ige EV gewisser Fe-Hydroxyde verständlich zu machen.

Gitter erstarrt ist, liegt also nahe. Man kann nun aber leicht zeigen, daß das sicher nicht der Fall ist. Bekanntlich folgen Diffusionsvorgänge und Wärmeleiterscheinungen der gleichen Differentialgleichung; die Rolle, die in der Diffusionsgleichung die Diffusionskonstante D spielt, übernimmt dort ein dem Wärmeleitvermögen proportionaler Koeffizient k. Statt also die Zeiten für Rückdiffusion und für Temperaturausgleich bis zur Erstarrung der Schmelze mit einander zu vergleichen, genügt es, die Größen D und k gegeneinander abzuwägen. Nun ist in der Schmelze $D \sim 10^{-4}\,\mathrm{cm^2/sec}$ oder noch etwas kleiner, während k zu rund $10^{-1}\,\mathrm{cm^2/sec}$ oder noch etwas größer folgt. Der Temperaturausgleich und damit das Erstarren der Schmelze erfolgt also in einer Zeit, die mindestens 1000 mal kürzer ist als die für die Rückdiffusion durch die Schmelze benötigte Zeit.

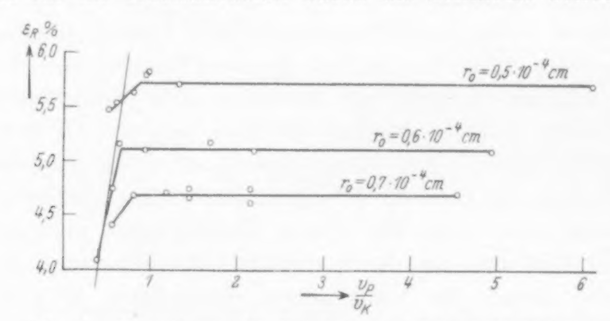


Fig. 4. Experimentelle Bestimmung des Packeffektes.

Wir können daraus schließen, daß das Rückstoßatom im Korn stecken bleibt und nur durch Gitterdiffusion wieder ins Freie gelangen kann.

Obwohl hiernach der „Trichtereffekt" sehr unwahrscheinlich erscheint, wurde versucht, die Frage auch experimentell zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden von einer Substanz ($BaCO_3$) Pastillen gepreßt, und das EV in Abhängigkeit von der Pressung bestimmt. Erwartet wurde dabei, daß von einem bestimmten Grade der Pressung ab, bei dem die Zwischenräume zwischen den Körnern im Mittel gleich der Rückstoßreichweite in den Poren werden, das EV absinkt und zwar um so eher, je kleiner die Korngröße ist.

Das Ergebnis ist in Fig. 4 dargestellt. Als Ordinate ist das EV aufgetragen, als Abszisse das Verhältnis von Porenvolumen (V_P) zu Kornvolumen (V_K), das bestimmt wurde durch Ausmessen von Länge und Durchmesser der zylindrischen Pastillen. Man sieht zu-

nächst folgendes: Für $V_P/V_K < 1$ fällt das EV tatsächlich stark ab, d. h. die Rückstoßatome dringen in Nachbarkörner ein und bleiben darin stecken. Weitere experimentelle Beweise für das Steckenbleiben sind die Versuche von GÖTTE[1]) an Gemischen aus Fe_2O_3 und amorphem *Fe* III-Hydroxyd und der von FRICKE und GLEMSER[2]) gemessene Einfluß der Packungsdichte auf das EV bei α-*FeOOH* und α-Fe_2O_3.

Aus Fig. 4 läßt sich aber noch mehr schließen. Da bei $V_P/V_K = 1$ der „Porendurchmesser" im Mittel gleich dem Korndurchmesser sein muß, so beginnt der Einfluß der Zusammenlagerung der Körner erst dann, wenn der Porendurchmesser von der Größenordnung 10^{-4} cm oder kleiner geworden ist. Da nun die Rückstoßreichweite von Thoron in Luft etwa $0{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$ cm ist (vgl. S. 201), so muß man, um diese Diskrepanz zu verstehen, annehmen, daß die Porensubstanz infolge Anwesenheit von Verunreinigungen, Wasser oder amorphen Beimengungen eine stärkere Bremskraft besitzt als Luft. Eine Dichte von weniger als $0{\cdot}1$ g/cm³ in den Poren würde dabei vollkommen ausreichen. Ob noch eine plausiblere Erklärung für den experimentellen Befund gefunden werden kann, sei dahingestellt[3]).

Als das uns hier interessierende Ergebnis wollen wir festhalten, daß die Beeinflussung des EV durch Nachbarkörner nicht notwendig bei einem „Porendurchmesser" von 10^{-2} cm (entsprechend R_{Tn} in Luft) einsetzen muß, sondern erst bei wesentlich kleineren Zwischenräumen zwischen den Körnern, d. h. für ungepreßte Präparate bei sehr viel kleineren Körnern auftreten kann. Diese Folgerung wird späterhin noch von Bedeutung sein (S. 192).

Mathematische Formulierung.

Im folgenden wollen wir nun versuchen, für diesen Fall der gegenseitigen Beeinflussung der Körner den Rückstoßanteil ε_R zu berechnen. Mit anderen Worten: Wir stellen die Frage, welche Gleichung für ε_R an Stelle der Gleichung (4) zu treten hat, wenn die Rückstoßatome häufig in ein zweites Korn eindringen und darin stecken bleiben.

Wir unterteilen zu diesem Zweck den gesamten von einem Emanationsatom zurückgelegten Rückstoßweg in drei Teile: R_1 im

[1]) H. GÖTTE, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 224 ff. [2]) R. FRICKE und O. GLEMSER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 27. [3]) Man könnte zur Erklärung auch an einen teilweisen „Trichtereffekt" denken. Im Hinblick auf die Abschätzung von *D* und *k* erscheint uns aber die obige Deutung wahrscheinlicher.

ersten Korn, r_2 in den Poren und R_3 im zweiten Korn. Die Gesamtreichweite in Kornsubstanz ist dann $R = R_1 + R_2 + R_3$, wobei der Zusammenhang besteht

$$R_2 = \frac{A_K}{A_P} \frac{\varrho_P}{\varrho_K} r_2 .$$

Dabei bedeutet der Index K: Korn, der Index P: Poren. A ist ein gewogenes mittleres Atomgewicht[1]) und ϱ die Dichte der Substanz. Der Bruchteil von Emanationsatomen, der ein Korn derart verläßt, daß im Korn ein Weg zwischen R_1 und $R_1 + dR_1$ zurückgelegt wird, ist nach Gleichung (4)

$$d\varepsilon_R = \frac{3}{4} \frac{dR_1}{r_0} - \frac{3}{16} \frac{R_1^2 dR_1}{r_0^3} . \tag{17}$$

Wir müssen ferner den Weg kennen, den ein Emanationsatom im Mittel in den Poren zurücklegt, bis es auf ein zweites Korn trifft. Ist a der mittlere Abstand zweier Körner, so wird dieser Weg von der Größenordnung

$$s = z\left(\frac{a}{r_0}\right)^2 \cdot a = z\left(\frac{a}{r_0}\right)^3 r_0 \quad (a \geqq 2 r_0) . \tag{18}$$

Diese Formel gilt natürlich nur größenordnungsmäßig. Für eine strenge Rechnung muß man den Zahlenfaktor z ermitteln, der von der Größenordnung 1 ist und von der Art der Packung der Körner abhängt. Den Faktor

$$z' = z\left(\frac{a}{r_0}\right)^3 \tag{19}$$

wollen wir im folgenden als Packungsfaktor bezeichnen. Eine genauere Abschätzung von z' ist folgendermaßen möglich: Gleichung (19) zeigt, daß z' proportional dem Verhältnis von Porenvolumen V_P zu Kornvolumen V_K ist. Sind diese beiden Volumina gleich, so sieht man leicht ein, daß für würfelförmige Körner vom „Durchmesser", d. h. der Kantenlänge $2 r_0$ in regelmäßiger, schachbrettartiger Anordnung auch der mittlere „Porendurchmesser" $s = 2 r_0$ wird. Daher ist in guter Näherung

$$s = 2 r_0 \frac{V_P}{V_K} \tag{18a}$$

und

$$z' = 2 \frac{V_P}{V_K} . \tag{19a}$$

Ein Eindringen in ein zweites Teilchen kommt nun immer dann nicht zustande, wenn das Atom im ersten Korn schon einen so

[1]) „Gewogenes" Mittel heißt: $A = \overline{(A/B)}$, wobei B das Bremsvermögen bedeutet (vgl. S. 198).

großen Teil R_1 seiner Reichweite zurückgelegt hat, daß der noch verfügbare Rest der Reichweite kleiner als s wird, d. h. wenn

$$R - R_1 < s\frac{A_K}{A_P}\frac{\varrho_P}{\varrho_K} = S$$

wird. S bedeutet dabei wieder die der Strecke s in den Poren äquivalente Strecke in Kornsubstanz. Nur solche Werte von R_1 werden also auch zum Emanieren des Teilchens aus der Substanz führen; mithin ist in Gleichung (17) nicht wie bei der Herleitung von Gleichung (4) von 0 bis R zu integrieren, sondern nur von $R - S$ bis R, d. h., das EV wird

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4}\frac{S}{r_0} - \frac{1}{16}\frac{R^3 - (R-S)^3}{r_0^3} \tag{20}$$

oder bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4}z'\frac{A_K}{A_P}\frac{\varrho_P}{\varrho_K}. \tag{21}$$

Diese Formel tritt offenbar an die Stelle der Gleichung (4), sobald $R > S$ wird. Ist dagegen $R < S$, so gelangt das Teilchen unter keinen Umständen bis zum nächsten Korn und Gleichung (4) behält ihre volle Gültigkeit.

Die untere Meßgrenze für r_0.

Die Gleichung (21) gestattet wegen der Unsicherheit im Packungsfaktor nur größenordnungsmäßige Abschätzungen. Für eine solche wollen wir annehmen, daß z' zwischen 1 und 10 liegt, was bei normalen Präparaten sicher zutrifft. Wir sehen dann folgendes: Gehen wir von großen Körnern zu immer kleineren über, so steigt ε_R zunächst entsprechend der Formel (4) an wie $1/r_0$. Von einem bestimmten Wert an, nämlich, wenn r_0 so klein geworden ist, daß $S = R$, d. h. wenn die Rückstoßatome ein zweites Korn erreichen können, wächst ε_R gemäß Gleichung (21) nicht weiter an. Es gibt also einen maximalen Wert für das EV infolge Rückstoßes, der so lange nicht überschritten werden kann, als das Korn einen größeren Durchmesser als R hat (Fig. 5). Unsere Überlegung gilt also herab bis zu Korngrößen der Ordnung 10^{-6} cm.

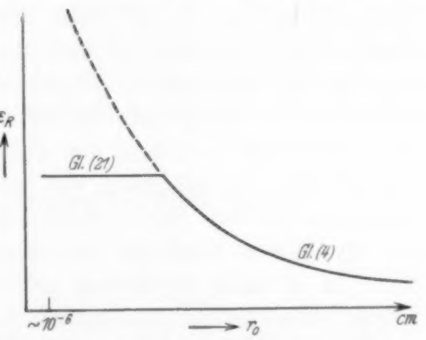


Fig. 5. Abhängigkeit des EV vom Kornradius, schematisch.

Versuchen wir die Größe dieses maximalen Wertes von ε_R abzuschätzen, so erhalten wir mit $z' \sim 10$:

$$\varepsilon_{R,\,\max} \sim 10 \, \frac{A_K}{A_P} \, \frac{\varrho_P}{\varrho_K} \,. \tag{22}$$

Setzen wir für die Poren die Werte für Luft von Atmosphärendruck ein, also $A_P = 14{\cdot}5$ und $\varrho_P = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$, und nehmen an, daß der Bruch A_K/ϱ_K in der Größenordnung von 10 liegt, so finden wir schließlich

$$\varepsilon_{R,\max} \sim 10^{-2} = 1\,\%. \tag{23}$$

Wir sehen also, daß beim Zusammenwirken mehrerer Körner der Anteil der Rückstoßatome am EV selbst für $z' = 10$ rund 1 % nicht übersteigen sollte. Diese Grenze wird nach Gleichung (4) erreicht für etwa $r_0 = 10^{-4}$ cm, so daß hiernach die untere Grenze für die Korngrößenbestimmung aus dem Rückstoßanteil schon bei ziemlich großen Kornradien läge.

Nun haben aber die oben besprochenen Pastillenversuche gezeigt, daß man unter Umständen mit einer größeren Dichte für die Poren als der Luftdichte zu rechnen hat, daß also die Rückstoßatome einen kürzeren Weg zurücklegen als ihrer Reichweite in Luft entspricht. Man kann daher, und wird wohl zumeist, erst bei einem ε_R, das viel größer ist als 1 %, auf den horizontalen Ast der Fig. 5 gelangen. Die praktische untere Grenze der Korngrößenbestimmung dürfte etwa bei $r_0 = 10^{-5}$ cm liegen. Da diese Grenze aber, wie gesagt, nicht festliegt, so wird man sich bei einem $\varepsilon_{Tn} > 1\,\%$ immer erst davon überzeugen, ob ein Zusammenwirken stattfindet oder nicht, indem man aus der Substanz eine lockere Pastille preßt, und deren EV mit dem des Pulvers vergleicht. Liegt schon beim Pulver eine Beeinflussung vor, so muß das EV schon bei leichtem Zusammenpressen stark abnehmen[1]).

In diesem Falle ist eine Bestimmung von r_0 nicht mehr möglich, da ε_R nach Gleichung (21) nicht mehr vom Kornradius abhängt. Die Diffusionskonstante läßt sich dagegen, wie wir sehen werden, auch dann noch aus ε_D bestimmen, sofern r_0 anderweitig bekannt ist.

b) Der Einfluß auf den Diffusionsanteil.

Ein Emanationsatom, das durch Diffusion ein Korn verläßt, hat nur noch thermische Geschwindigkeit und wird daher zumeist nicht in der Lage sein, in ein zweites Korn wieder einzudringen. Wir

[1]) Bei den bisherigen Versuchen nicht aufgetreten.

können deshalb annehmen, daß die Diffusionserscheinung durch das Verhalten eines einzelnen Korns, also durch Gleichung (14) bereits beschrieben werden kann[1]), abgesehen zunächst einmal von ihrer Kopplung mit dem Rückstoß. Infolge dieser Kopplung haben wir bei der Berechnung des EV durch Diffusion, ε_D, zu der Anzahl der an einer Stelle in der Zeiteinheit erzeugten Emanationsatome noch die hinzuzuzählen, die aus anderen Körnern in das Korn hineingeschossen werden. Wir dürfen also nicht mit der in Gleichung (8) und (9) zugrunde gelegten „Konzentrationsverarmung durch Rückstoß" in der Nähe der Kornoberfläche rechnen, sondern müssen noch eine „Konzentrationsvermehrung durch Hineinschießen von Rückstoßteilchen" hinzufügen, um die wahre Konzentration zu erhalten. Wäre nun $\varepsilon_R = 0$, d. h. würde jedes durch Rückstoß ein Korn verlassendes Atom wieder in ein anderes Korn eindringen und stecken bleiben, so müßten Konzentrationsverarmung und Konzentrationsvermehrung sich gerade gegenseitig aufheben. In diesem Falle fällt in Gleichung (8) das Glied $ACq(r)$ weg, und es ergibt sich für ε_D gerade (ebenso wie für $x \ll 1$) die Gleichung (15), die vom Rückstoßeffekt vollkommen unabhängig ist.

In anderen Fällen, bei denen nur ein Teil der Rückstoßatome in Nachbarkörnern stecken bleibt, also $\varepsilon_R \neq 0$, d. h. nicht mehr $x \ll 1$ ist, behält Gleichung (14) formal weiterhin ihre Gültigkeit. Sie gibt uns also die Abhängigkeit des ε_D von x und y unabhängig davon, ob die Körner zusammenwirken oder nicht, nur bedeutet dann x nicht mehr die Größe R/r_0, sondern die Dicke der nunmehr für den Rückstoß wirksamen Schicht.

3. Die praktische Auswertung der Ergebnisse.

Eine quantitative Auswertung der EV-Bestimmung ist, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, nur dann möglich, wenn es gelingt, das experimentelle EV aufzuspalten und den Diffusions- sowie den Rückstoßanteil gesondert zu bestimmen.

a) Die experimentelle Trennung von ε_R und ε_D.

Die Möglichkeit einer Unterscheidung zwischen ε_R und ε_D ist gegeben bei gleichzeitiger Untersuchung mit zwei Emanationen, also

[1]) Dabei wird hier wie in der ganzen Arbeit von Adsorptionserscheinungen grundsätzlich abgesehen. Das ist berechtigt, da sich die experimentellen Bedingungen erfahrungsgemäß meist ohne Mühe so wählen lassen, daß sie ausgeschaltet sind.

z. B. mit Thoron und Radon. Kennt man nämlich das EV einer Substanz für Thoron und für Radon, so gelingt es ε_R und ε_D getrennt zu bestimmen, da wir außerdem noch das Verhältnis der Rückstoßanteile sowie das Verhältnis der Diffusionsanteile untereinander kennen. Im folgenden sei zunächst kurz der experimentelle Weg bei einer gleichzeitigen Bestimmung von ε_{Tn} und ε_{Rn} beschrieben.

Von der Substanz, bei deren Herstellung sowohl *Th X* wie Radium eingebaut worden ist, wird zunächst in der üblichen Weise nach der Strömungsmethode[1]) ε_{Tn} gemessen. Das sich langsam aus dem Radium nachbildende Radon wird bei der α-Messung infolge seiner großen Halbwertszeit (3·8 Tage) nicht mitgemessen. Bei der β-Messung kann dagegen der aktive Niederschlag des Radons schon eine Rolle spielen. Man muß daher, falls die an einigen Tagen hintereinander gemessene Aktivität nicht exponentiell mit der Halbwertszeit des *Th X* abfällt, die gefundene β-Aktivität so korrigieren, daß der Abfall exponentiell mit dieser Halbwertszeit wird. Die Bestimmung von ε_{Rn} ist ausführlich beschrieben bei HECKTER[2]). Da ε_{Rn} erst nach etwa 30 Tagen seinen stationären Endwert erreicht (vgl. S. **214**), so ist bei der dann erfolgenden Messung praktisch kein Thoron mehr vorhanden, da seine Muttersubstanz, das *Th X*, weitgehend abgefallen ist. Will man aber ε_{Rn} schon zu einer früheren Zeit messen (vgl. Kap. 5), so gelingt auch dies auf folgendem Wege: Anstatt das Gemisch der beiden Emanationen sofort in die Ionisationskammer zu saugen, wird es zunächst in eine Zwischenkammer gebracht und dort mindestens 15 Minuten belassen: Das Thoron zerfällt und der aktive Niederschlag wird noch durch Anlegen einer Spannung gesammelt und festgehalten. Dann erst erfolgt die Überführung des Radons in die Ionisationskammer (zur Vorsicht noch durch einen Wattebausch hindurch), in der es nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes mit dem aktiven Niederschlag (etwa 3 Stunden) frei von Thoron gemessen werden kann.

Nachdem so ε_{Tn} und ε_{Rn} bestimmt worden sind, kann man an die Auswertung gehen. Uns stehen folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$\varepsilon_{Rn} = \varepsilon_{R,Rn}(x_{Rn}) + \varepsilon_{D,Rn}(x_{Rn}, y_{Rn}), \tag{24}$$

$$\varepsilon_{Tn} = \varepsilon_{R,Tn}(x_{Tn}) + \varepsilon_{D,Tn}(x_{Tn}, y_{Tn}). \tag{25}$$

ε_R ist nach den Gleichungen (4) und (13) eine Funktion von x und ε_D nach Gleichung (14) eine Funktion von x und y. Weiter kennen wir die Beziehungen zwischen den Rückstoßreichweiten von Thoron und Radon und zwischen den y-Werten für Thoron und Radon. Danach ist:

$$x_{Rn} = 0{\cdot}69 \; x_{Tn} \tag{26}$$

$$y_{Tn} = 77{\cdot}8 \; y_{Rn}. \tag{27}$$

Gleichung (27) folgt unmittelbar aus (13), und (26) ergibt sich aus

[1]) K. E. ZIMENS, loc. cit., S. 234. [2]) M. HECKTER, Glastechn. Ber. 12 (1934) 156, Abschnitt II C 1 und 2.

der weiter unten abgeleiteten Gleichung (32). Bei Kenntnis von ε_{Tn} und ε_{Rn} ist es also mit Hilfe dieser vier Gleichungen immer möglich, x und y und damit Rückstoßanteil und Diffusionsanteil getrennt zu bestimmen.

b) Die Berechnung von Korngrößen und Diffusionskonstanten.

Die Praxis der Auswertung richtet sich vor allem nach der Größe von x. Bei einem $\varepsilon_{Tn} < 0{\cdot}5\%$ gilt hinreichend genau die Bedingung $x \ll 1$, und damit für ε_D die Gleichungen (15, a, b). Ist dagegen ε_{Tn} größer, so darf im allgemeinen der Einfluß von x nicht mehr vernachlässigt werden, d. h. wir müssen mit der vollständigen Gleichung (14) für ε_D rechnen. Im folgenden wollen wir diese beiden Fälle an einigen Beispielen erläutern und praktisch anwenden.

1. Fall: $x \ll 1$, also etwa für $\varepsilon_{Tn} < 0{\cdot}5\%$,
$y_{Rn} > 30$, also etwa für $\varepsilon_{Rn} < 10\%$.

Unter diesen Voraussetzungen gilt für ε Gleichung (16), mit der man aus den Gleichungen (24) bis (27) erhält:

$$y_{Tn} = \frac{231}{\varepsilon_{Rn} - 0{\cdot}69\, \varepsilon_{Tn}}, \tag{28}$$

$$x_{Tn} = \frac{4}{3}\left(\varepsilon_{Tn} - \frac{3}{y_{Tn}}\right). \tag{29}$$

Beispiel: Angenommen, wir finden $\varepsilon_{Tn} = 0{\cdot}15\%$ und $\varepsilon_{Rn} = 0{\cdot}5\%$, so folgt daraus: $y_{Tn} = 58\,300$ und $x_{Tn} = 0{\cdot}00193$. Ist z. B. die Rückstoßreichweite für Tn in der Substanz $R = 500$ Å, so erhält man nach Gleichung (13) mit dem gefundenen Wert von x für den Kornradius $r_0 = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ cm, und mit r_0 und dem Wert von y für die Diffusionskonstante $D = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-17}$ cm²/sec.

2. Fall: x beliebig, also ε_{Tn} beliebig,
y beliebig, also ε_{Rn} beliebig.

Hier müssen wir, wie gesagt, $\varepsilon_D(x, y)$ nach Gleichung (14) bzw. (14a) einführen. Die Auswertung erfolgt in diesem Falle am besten graphisch: In Fig. 6 haben wir für eine Schar von x- und y-Werten, die mit Hilfe der Gleichungen (24) bis (27) errechneten ε_{Tn} und ε_{Rn} eingetragen. Durch Interpolation kann man damit für jedes gemessene ε_{Tn} und ε_{Rn} die zugehörigen Werte von x_{Tn} und y_{Tn} direkt ablesen.

1. Beispiel: Ein gefälltes $BaCO_3$ besaß, über $CaCl_2$ aufbewahrt, im stationären Zustand die EV: $\varepsilon_{Tn} = 3{\cdot}8\%$ und $\varepsilon_{Rn} = 4{\cdot}8\%$. Wir lesen dafür aus Fig. 6 ab: $x_{Tn} = 0{\cdot}05$, $y_{Tn} = 6700$. Da die Rückstoß-

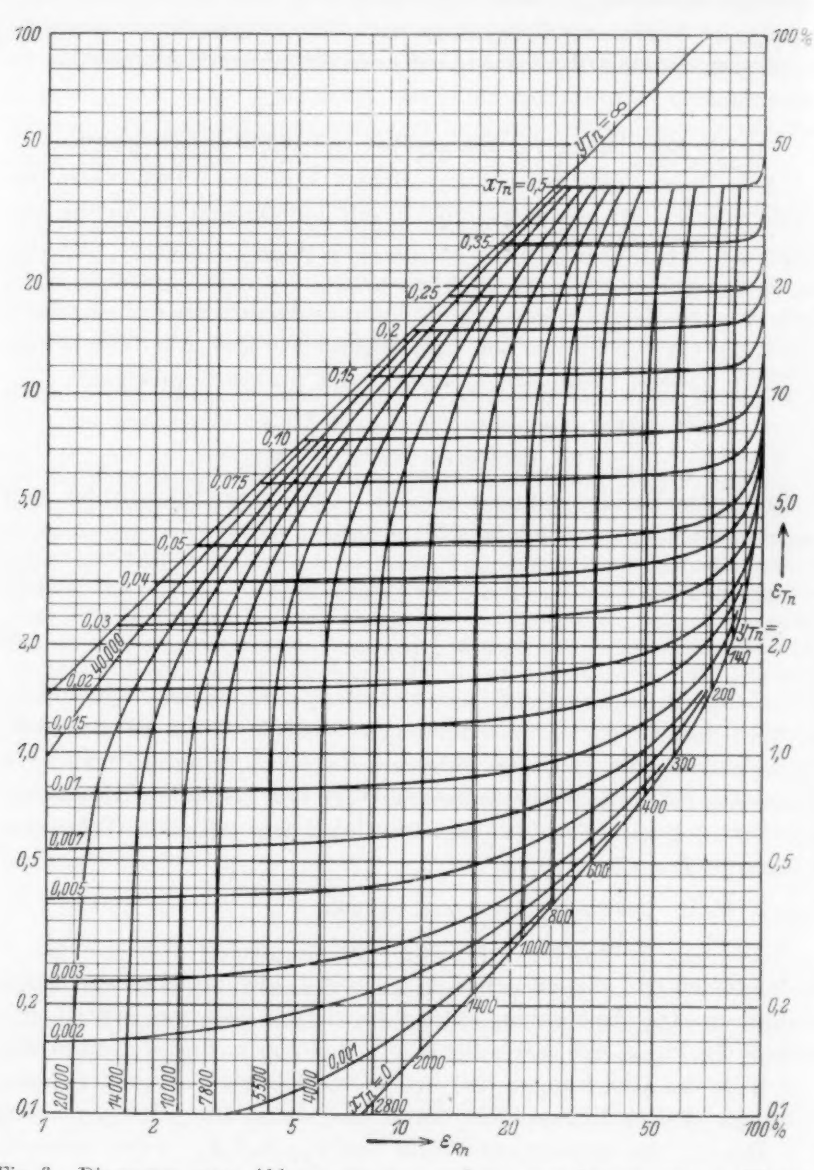


Fig. 6. Diagramm zum Ablesen von x_{Tn} und y_{Tn} aus den gemessenen Werten von ε_{Tn} und ε_{Rn}.

reichweite R_{Tn} in $BaCO_3$ nach Gleichung (31) berechnet 380 Å beträgt, und die Dichte $\varrho = 4{\cdot}29$ g/cm³ ist, so folgt

für den Kornradius: $r_0 = 0{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$ cm
oder nach (34) für die Oberfläche: $O = 9200$ cm²/g
und für die Diffusionskonstante: $D = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-18}$ cm²/sec.

Um die Fehlerbreite abzuschätzen, müssen wir berücksichtigen, daß das gefundene ε_{Tn} etwa auf $\pm 6\%$ und ε_{Rn} auf $\pm 3\%$ genau ist. Schätzt man weiterhin den Fehler in R zu $\pm 5\%$, so erhält man eine Unsicherheit im Kornradius von $\pm 6\%$ und in der Diffusionskonstanten von $\pm 75\%$. Bei kleineren EV werden die Verhältnisse ungünstiger, bei größeren EV günstiger als in diesem Falle. Die absolute Größe von D spricht dafür, daß im wesentlichen Gitterdiffusion vorliegt.

An diesem Beispiel können wir noch folgendes erkennen: Setzt man $\varepsilon_{Tn} = \varepsilon_{R,Tn}$ und errechnet damit nach Gleichung (5) r_0, so ist der Unterschied gegenüber dem oben gefundenen Wert verschwindend klein. Das hat seine Ursache darin, daß der Diffusionsanteil bei Versuchen mit Thoron (und erst recht bei Actinon) infolge der kurzen Halbwertszeit nur klein sein wird, nämlich solange (für Thoron) die Bedingung erfüllt ist $D < 10^{-16}$ cm²/sec, denn dann ist $\varepsilon_D < \frac{1}{10}\varepsilon_R$. Das wird bei festen Substanzen bei Zimmertemperatur häufig der Fall sein.

2. Beispiel: Aus einer Arbeit von Strassmann[1]) entnehmen wir folgende Messungen an einem *Ba*-Butyrat: $\varepsilon_{Tn} = 12\%$[2]) und $\varepsilon_{Rn} = 63\%$. Aus Fig. 6 lesen wir dafür ab: $x_{Tn} = 0{\cdot}15$ und $y_{Tn} = 260$. Da $R_{Tn} = 480$ Å und $\varrho = 1{\cdot}89$ g/cm³ ist, folgt aus diesen Werten

für den Kornradius: $r_0 = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ cm,
oder für die Oberfläche: $O = 53000$ cm²/g
und für die Diffusionskonstante: $D = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-16}$ cm²/sec.

Infolge der größeren Fehlerbreite bei der experimentellen EV-Bestimmung[2]) dürften diese Zahlen nur die richtige Größenordnung wiedergeben.

Interessant ist der Vergleich mit dem Ergebnis von Strassmann an *Ba*-Palmitat. Hier wurde r_0 unter dem Mikroskop zu etwa

[1]) F. Strassmann, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 362. [2]) Dieser Wert ist nach Angabe des Verfassers recht ungenau. Zudem wurden ε_{Tn} und ε_{Rn} nicht an ein und demselben Präparat, sondern an zwei gleich hergestellten Präparaten gemessen.

10^{-4} cm ausgemessen, und ein ε_{Th} von 100% (!) beobachtet. Das ergibt $y_{Th} < 0{\cdot}3$ und für D nach Gleichung (13):

$$D \geqq \frac{(10^{-4})^2 \cdot 1{\cdot}27 \cdot 10^{-2}}{(0{\cdot}3)^2} = 10^{-9}\ \mathrm{cm^2/sec}.$$

Selbst wenn der Kornradius, was unwahrscheinlich ist, eine Größenordnung zu groß gefunden sein sollte, folgt eine abnorm hohe Diffusionskonstante, noch beträchtlich höher als die ebenfalls schon große des *Ba*-Butyrats.

c) Die Bestimmung der Rückstoßreichweite.

Zur Berechnung des Kornradius r_0 aus ε_R oder x [Gleichung (4) und (13)] müssen wir die Rückstoßreichweite R der Emanationsatome in der Substanz kennen. Als allgemeine Gleichung für R wollen wir ansetzen:

$$R = C \cdot \frac{1}{\varrho} \cdot \overline{\left(\frac{A}{B}\right)}. \quad (30)$$

Dabei bedeutet C eine Konstante, die um so größer ist, je höher die Energie der Rückstoßteilchen ist. ϱ ist die Dichte der Substanz, A das Atomgewicht und B das Bremsvermögen der Elemente. Der Ausdruck $\overline{(A/B)}$ soll eine Mittelung bedeuten, derart, daß man zunächst die Summe der Quotienten A/B für alle Atome im Molekül bildet und durch die Anzahl der Atome im Molekül dividiert (Beispiel S. 200).

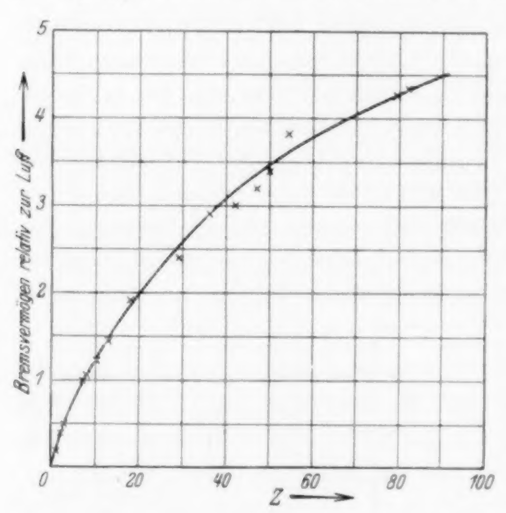


Fig. 7. Relatives Bremsvermögen der chemischen Elemente für α-Strahlen. Genähert wohl auch für Rückstoßatome zutreffend.

In Fig. 7 sind die Bremsvermögen der Elemente für α-Strahlen von einigen MeV aufgetragen[1]). Vergleicht man z. B. das Bremsvermögen von H_2 für α-Strahlen und für Rückstoßstrahlen nach Messungen von Kolhörster[2]) und Wertenstein[3]) (Tabelle 1), so

[1]) M. S. Livingston und H. A. Bethe, Rev. mod. Physics **9** (1937) 272.
[2]) W. Kolhörster, Z. Physik **2** (1920) 257. [3]) L. Wertenstein, Thèses Paris 1913.

erkennt man an der befriedigenden Übereinstimmung, das wir auch für Rückstoßatome mit den aus Fig. 7 folgenden B-Werten rechnen dürfen, ohne wesentliche Fehler zu begehen.

Tabelle 1.

Beob-achter	Prozeß	R in Luft mm	R in H_2 mm	B von H_2 rel. zu Luft
K.	$ThC' \rightarrow ThC''$	0·129	0·55	0·23
K.	$ThC'' \rightarrow ThD$	0·22	0·96	0·23
W.	$RaA \rightarrow RaB$	0·14	0·83	0·17
		Messungen mit α-Strahlen		0·21

Die Möglichkeit einer Berechnung von C verdanken wir den Messungen der Rückstoßreichweiten von Radon und Thoron in einem Glas bekannter Zusammensetzung von M. HECKTER[1]). HECKTER

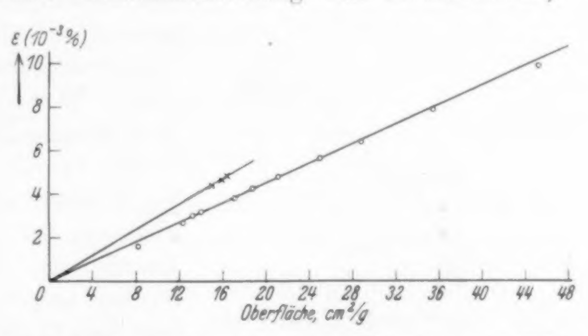


Fig. 8. Das EV von Glasstäben nach Messungen von HECKTER.

mißt das EV von dünnen Glasstäben und bestimmt mit großer Sorgfalt mikroskopisch deren Oberflächen. Aus dem Zahlenmaterial von HECKTER läßt sich die in Fig. 8 dargestellte Abhängigkeit des EV von der Oberfläche (in cm²/g) aufstellen. Jeder Punkt ist dabei das Mittel aus 10 bis 50 Einzelmessungen. Mit Hilfe der Gleichung (5b) berechnen wir daraus im Mittel folgende Rückstoßreichweiten[2]):

$$R_{Rn} = 362 \text{ Å}, \qquad R_{Tn} = 472 \text{ Å}.$$

Der Wert für R_{Tn} ist infolge größerer Ungenauigkeit bei der Bestimmung des ε_{Tn} unsicherer als der Wert für R_{Rn}. Bei diesem wieder besteht die Gefahr, daß möglicherweise ein Teil des EV durch Diffusion

[1]) M. HECKTER, loc. cit. [2]) HECKTER errechnet auf einem anderen Wege: $R_{Rn} = 339$ Å und $R_{Tn} = 435$ Å. Diese Abweichung kommt durch etwas ungenauere Rechnung zustande.

zustande gekommen ist[1]). Das Glas hatte die Zusammensetzung: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\, SiO_2$ mit der Dichte $\varrho = 2{\cdot}49$ g/cm³. Den Ausdruck (A/B) erhalten wir definitionsgemäß folgendermaßen:

	$2 \times Na$	$14 \times O$	$1 \times Ca$	$6 \times Si$
$A =$	23	16	40	28
$B =$	1·3	1·1	2·0	1·6
$\frac{A}{B} =$	17·7	14·6	20	17·5

$$\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{35{\cdot}4 + 204{\cdot}5 + 20 + 105}{2 + 14 + 1 + 6} = 15{\cdot}9.$$

Nach Gleichung (30) finden wir damit für die Konstanten: $C_{Rn} = 57 \cdot 10^{-8}$, $C_{Tn} = 74 \cdot 10^{-8}$. Man kann dies Ergebnis noch in Zusammenhang bringen mit den Messungen verschiedener Autoren[2]) über die Rückstoßreichweiten von *ThC″*-, *ThD*-, *RaB*- und *AcA*-Atomen. In der folgenden Tabelle 2 und der Fig. 9 sind die Reichweiten in Luft gegen die Energie der Rückstoßteilchen aufgetragen, die nach dem Impulssatz aus der bekannten Energie der α-Strahlen folgt. (Beide im logarithmischen Maßstab.) Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, nicht gut. Wir glauben aber aus der Fig. 9 entnehmen zu dürfen, daß der Wert für R_{Tn} sicher etwas zu tief liegt. Korrigieren wir ihn etwa auf 0·093 mm (statt 0·083), so erhalten wir für die Konstante: $C_{Tn} = 83 \cdot 10^{-8}$. Dieser Wert dürfte nach dem uns vorliegenden Versuchsmaterial richtiger sein, als $74 \cdot 10^{-8}$.

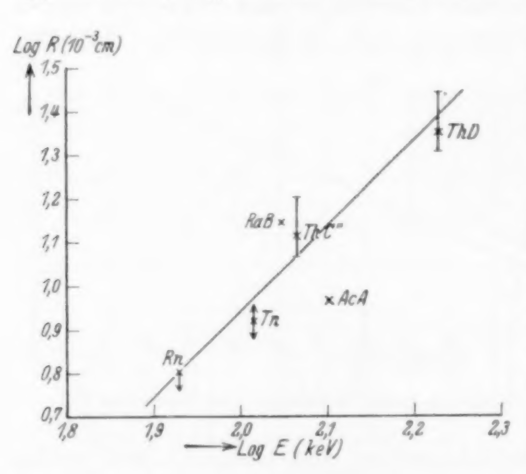


Fig. 9. Reichweite-Energie-Beziehung für Rückstoßatome. Zusammengestellt nach den Messungen verschiedener Verfasser.

[1]) Aus der Tatsache, daß das gemessene EV linear mit der Oberfläche (bzw. $1/r_0$) ansteigt, kann eine Diffusion nicht ausgeschlossen werden, da sowohl ε_R wie ε_D proportional $1/r_0$ ist. [2]) Vgl. Meyer und Schweidler, Radioaktivität. 2. Aufl. Leipzig 1927. S. 159.

Tabelle 2.

Prozeß	Energie der Rückstoßatome in keV	R in Luft 10^{-3} cm	Bemerkungen
$Ra \rightarrow Rn$	85	6·4	aus R in Glas
$ThX \rightarrow Tn$	103·5	8·3	umgerechnet
$RaA \rightarrow RaB$	111·5	14	Fehlerbreite: groß
$ThC \rightarrow ThC''$	116	12·9	15·9 bis 11·7
$An \rightarrow AcA$	127	9·2	Fehlerbreite: groß
$ThC' \rightarrow ThD$	160	22·4	27·6 bis 20·3

Da die Energie der Rückstoßatome von Actinon ($AcX \rightarrow An$) fast genau gleich der Energie der Thoron-Rückstoßatome ist (103·5 keV), so kommen wir schließlich zu folgenden Gleichungen für die Berechnung von R in beliebigen Substanzen:

$$\left.\begin{aligned} R_{Rn} &= 57 \cdot \frac{1}{\varrho}\left(\frac{A}{B}\right) \text{Å} \\ R_{Tn} &= 83 \cdot \frac{1}{\varrho}\left(\frac{A}{B}\right) \text{Å} \\ R_{An} &= 83 \cdot \frac{1}{\varrho}\left(\frac{A}{B}\right) \text{Å} \end{aligned}\right| \qquad (31)$$

Für das Verhältnis der Rückstoßanteile von ε_{Tn} und ε_{Rn} folgt daraus nach Gleichung (5) die bei der Auswertung schon benutzte Beziehung:

$$\varepsilon_{R,Rn} = 0{\cdot}69\, \varepsilon_{R,Tn}\,. \qquad (32)$$

Aus Fig. 9 folgt für die Energie-Reichweite-Beziehung der Rückstoßteilchen

$$R \approx c \cdot E^2. \qquad (33)$$

Dies Potenzgesetz ist natürlich nur als Interpolationsformel zwischen den wenigen, stark streuenden Meßpunkten zu werten.

d) Charakterisierung der aus dem EV berechneten Oberflächen.

Es erscheint angebracht, noch einmal klar herauszustellen, welche „Oberfläche“ wir aus dem EV bestimmen. Aus dem nach Gleichung (4) berechneten Kornradius folgt die Oberfläche je Gramm Substanz zu

$$O = \frac{3}{r_0 \varrho}\, \text{cm}^2/\text{g}. \qquad (34)$$

Zunächst ist selbstverständlich, daß diese Oberfläche im allgemeinen kleiner ist, als die aus der Größe der röntgenographisch erfaßbaren Primärteilchen errechnete Oberfläche (vgl. S. 180). Übereinstimmung ist dagegen zumeist zu erwarten mit der Oberfläche, die man durch mikroskopische Ausmessung der Teilchen erhalten kann. Diese

Oberfläche stellt allerdings eine untere Grenze für die aus dem EV bestimmte Oberfläche dar, da bei unserer Methode auch ein gewisser Anteil der „inneren Oberfläche" der Körner erfaßt werden kann, der einer mikroskopischen Untersuchung natürlich nicht zugänglich ist. Werden nämlich die Körner von Poren durchzogen, deren Durchmesser größer als 10^{-5} bis 10^{-4} cm ist (vgl. S. 192), so werden die Rückstoßatome nicht in die gegenüberliegende Wand hineingeschossen, sondern häufig in den Poren enden. Aus diesen werden sie dann, da innerhalb der Poren keine oder nur geringe Potentialberge zu überwinden sind, mit großer Geschwindigkeit herausdiffundieren. Mit anderen Worten: Das EV (ε_R) wird durch derartige Poren erhöht, und wir erfassen damit auch deren Oberfläche[1]). Zu diesem Vorteil kommt hinzu, daß in vielen Fällen, bei denen wegen der Kleinheit der Körner eine mikroskopische Ausmessung nur schlecht oder gar nicht mehr durchzuführen ist, es noch ohne weiteres möglich sein wird, die Oberfläche aus dem EV zu bestimmen.

e) Die untere Meßgrenze für D.

Wir wollen abschätzen, welche kleinsten Diffusionskonstanten sich aus dem EV noch bestimmen lassen. Aus den Gleichungen (13) und (15b) folgt für kleine ε_D:

$$D = \frac{r_0^2 \varepsilon_D^2 \lambda}{9}. \tag{35}$$

Das kleinste ε_D ist gegeben durch die Bedingung, daß es um noch gemessen werden zu können, gegen ε_R nicht verschwindend klein sein darf[2]), d. h. etwa $\varepsilon_D \geqq \frac{1}{100}\varepsilon_R$ oder nach Gleichung (5):

[1]) An dieser Stelle sei noch auf folgendes hingewiesen: Sind die Körner von Poren durchzogen, so werden ε_D und ε_R unter Umständen nicht in gleicher Weise davon beeinflußt. ε_R spricht, wie wir sahen, erst auf Poren $> 10^{-5}$ bis 10^{-4} cm an, da bei kleineren Poren nur selten Rückstoßatome in den Poren enden. Gelangt dagegen ein Emanationsatom, das nur noch thermische Geschwindigkeit besitzt, in die Poren, so wird es leicht entweichen, solange nicht die Poren kleiner werden als die freie Weglänge der Emanation und damit eine Behinderung der Diffusion eintritt. Da die freie Weglänge der Emanation in Luft etwa 10^{-5} cm ist, so gibt es sicher ein bestimmtes Größengebiet der Poren, in welchem durch ihr Vorhandensein zwar ε_D, nicht aber ε_R vergrößert wird. Setzen wir in einem solchen Falle den aus ε_R errechneten Kornradius und ε_D in die Gleichung für D ein, so müssen wir einen zu großen Wert für die „Gitterdiffusion" erhalten. Das berechnete D ist in diesem Falle zusammengesetzt aus der Gitter- und der Porendiffusion.

[2]) In Z. Elektrochem. **44** (1938) 590 wurde irrtümlicherweise $D \geqq 10^{-30}$ cm²/sec angegeben. Der Fehler beruht darauf, daß als unterste Grenze für ε_D ein Wert von 10^{-6} angesetzt wurde, der in Wirklichkeit nur für das Gesamt-EV zutrifft.

$$\varepsilon_D \geqq \frac{3}{4} \cdot 10^{-2} \frac{R}{r_0}.$$

Damit ergibt sich für D:

$$D \geqq \frac{10^{-4} \cdot R^2 \cdot \lambda}{16}. \tag{36}$$

λ ist bei Radonmessungen $= 2 \cdot 10^{-6}$. Setzen wir für R einen mittleren Wert von 300 Å ein, so folgt schließlich:

$$D \geqq 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die untere Meßgrenze der bisher üblichen Methoden liegt etwa bei 10^{-19} cm²/sec [1]). Wir haben also die Möglichkeit noch etwas kleinere D-Werte zu erfassen. Dabei darf aber die Tatsache nicht übersehen werden, daß wir hier keine Selbstdiffusion bestimmen, sondern Diffusionskonstanten von Emanationsatomen durch die betreffende Substanz. Erst in Kapitel 4 werden wir zeigen, daß es möglich ist, aus EV-Temperatur-Kurven auch Selbstdiffusionskonstanten größenordnungsmäßig zu bestimmen.

Zur Übersicht stellen wir in Tabelle 3 zusammen, welche Diffusionskonstanten man bei Verwendung von Actinon, Thoron oder Radon den gemessenen Werten von ε_D für verschiedene Kornradien r_0 zuzuordnen hat.

Tabelle 3. Diffusionskonstante D (cm²/sec) für verschiedene Werte von ε_D und r_0 (cm).

	$\varepsilon_D =$ $y =$	0·1 % 3000	0·5 % 600	1 % 300	5 % 60	10 % 30	50 % 4·74	90 % 1·28
An, $r_0 =$	10^{-1}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$
	10^{-2}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-12}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
	10^{-3}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-12}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
	10^{-4}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-16}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-15}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-9}$
	10^{-5}	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-17}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-16}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-15}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$
Tn, $r_0 =$	10^{-1}	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
	10^{-2}	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$
	10^{-3}	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-15}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$
	10^{-4}	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-17}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-16}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-15}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$
	10^{-5}	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-19}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-17}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-16}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-15}$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$
En, $r_0 =$	10^{-1}	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-15}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$
	10^{-2}	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-17}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-16}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-15}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$
	10^{-3}	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-19}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-17}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-16}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-15}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$
	10^{-4}	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-21}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-20}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-19}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-17}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$
	10^{-5}	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-23}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-22}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-21}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-20}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-19}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-17}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-16}$

[1]) Vgl. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden 1937. S. **95**. In einem Spezialfall (Selbstdiffusion in festem Wasserstoff) konnte ein D von 10^{-22} cm²/sec abgeschätzt werden: E. Cremer, Z. physik. Chem. (B) **30** (1938) 445.

4. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion.

a) Die Fremddiffusion.

Durch die Möglichkeit einer Bestimmung der Diffusionskonstanten aus dem EV wird die Hoffnung erweckt, aus experimentellen EV-Temperaturkurven zu Aussagen über den Diffusionsmechanismus zu kommen. Das wollen wir im folgenden an Hand empirischer Kurven versuchen.

Beim Erhitzen eines Präparates können folgende Vorgänge eintreten:

1. Austreibung von Gas- oder Wasserbeladung, chemische Umsetzungen, kristallographische Umwandlungen und dergleichen. Derartige Vorgänge wollen wir zunächst ausschließen. Das läßt sich deshalb durchführen, weil man sie meist an den EV-Kurven unmittelbar ablesen kann.

2. Veränderungen der Korngröße mit steigender Temperatur durch Rekristallisation oder durch Zusammenbacken. Wollen wir auch diese Effekte ausschließen, so müssen wir uns auf „Wiedererhitzungskurven" beschränken, d. h. ein Präparat erst „totbrennen" und danach noch einmal untersuchen.

3. Veränderungen der Diffusionskonstanten infolge der erhöhten Wärmebewegung, durch Bildung von Locker- und Fehlstellen usw.

Wir wollen annehmen, daß wir diesen letzten Effekt allein übrigbehalten, beschränken uns also im folgenden auf die Untersuchung „totgebrannter" Präparate.

Es erwächst uns die Aufgabe, die Diffusionskonstante als Funktion der Temperatur zu berechnen. Die vollständige Lösung der Aufgabe ist äußerst kompliziert, da im Grunde genommen die gaskinetischen Vorstellungen bei der Diffusion in festen Körpern ihre Gültigkeit verlieren. Während sich nämlich in einem Gase das diffundierende Atom fast immer kräftefrei bewegt und nur ab und zu einen Stoß erleidet, befindet es sich im Gitter dauernd im Kraftfeld aller seiner Nachbarn. Eine Lösung dieses Problems ist bisher nicht gelungen, doch finden sich sowohl empirische wie theoretische Anzeichen dafür, daß bereits eine geringe Modifikation des gaskinetischen Modells zumeist ausreicht, um bis auf einen Zahlenfaktor der Größenordnung 1 richtige Absolutwerte der Diffusionskonstanten zu erhalten und um vor allem ihren Gang mit der Temperatur zu berechnen.

Nach dem gaskinetischen Modell ist die Diffusionskonstante

$$D = \frac{1}{3}\, v l, \tag{37}$$

wobei

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

die mittlere Geschwindigkeit der Emanationsatome der Masse m bei der Versuchstemperatur T bedeutet. Die freie Weglänge l darf im Kristallgitter sicher bis auf einen Zahlenfaktor der Größenordnung 1 mit der Gitterkonstanten identifiziert werden. Da die thermischen Geschwindigkeiten bei Zimmertemperatur von der Größenordnung $v \sim 10^4$ cm/sec sind und die Gitterkonstanten einige Ångström betragen, würde sich hieraus ein $D \sim 10^{-4}$ cm²/sec in festen Körpern ergeben.

Dieser Wert stellt aber lediglich eine obere Grenze dar. Die wirklichen Werte der Diffusionskonstanten liegen bekanntlich zumeist viele Zehnerpotenzen tiefer, da eine entscheidende Behinderung der Bewegung dadurch eintritt, daß bei der Zurücklegung jeder freien Weglänge eine Potentialschwelle zu überwinden ist. Offenbar muß man diesem Effekt dadurch Rechnung tragen, daß man die Gleichung (37) ergänzt durch einen Faktor δ, der den Bruchteil aller Emanationsatome innerhalb der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung angibt, deren Energie größer ist als die Höhe der Potentialschwelle. Ist diese Höhe E, so wird dieser Faktor

$$\delta(E,T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, x e^{-x^2} + 1 - \Phi(x) \quad \text{mit} \quad x = \sqrt{\frac{E}{kT}}\,. \tag{38}$$

Dabei bedeutet $\Phi(x)$ die GAUSSsche Fehlerfunktion. Für $E \gg kT$ geht dieser Ausdruck über in

$$\delta(E,T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E}{kT}}\, e^{-E/kT}. \tag{39}$$

Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Temperatur in einem idealen Gitter wird dann also insgesamt dargestellt durch:

$$D = \frac{1}{3}\, v l\, \delta(E,T) = A \cdot e^{-E/kT}. \tag{40}$$

Trägt man, wie das bei Diffusionsmessungen üblich ist, $\log D$ oder gemäß Gleichung (13) $\log y$ gegen $1/T$ auf, so soll sich also eine Gerade ergeben, aus deren Neigung E bestimmt werden kann. Aus Wiedererhitzungskurven von CaO, $BaCO_3$ und $SrCO_3$ erhält man hierbei E-Werte von 30000 bis 60000 cal/Mol. Man findet also die

gleiche Größenordnung wie bei den gemessenen E-Werten für Gitterdiffusion verschiedener metallischer Zweistoffsysteme[1]).

In Fig. 10 ist als Beispiel das logarithmische Diagramm für ein von COOK[2]) untersuchtes Fe_2O_3-Präparat (auf 1075° K vorerhitzt) aufgezeichnet. Man sieht deutlich, daß in einem ziemlich weiten Bereich die Darstellung durch einen einheitlichen E-Wert der obengenannten Größenordnung (39 500 cal/Mol) möglich ist. Für tiefere Temperaturen biegt aber die Kurve systematisch um im Sinne einer Abnahme von E um eine Zehnerpotenz und mehr, ebenso auch bei den obenerwähnten Substanzen. Diese Erscheinung beruht auf dem Einfluß der Fehlordnungserscheinungen auf die Diffusionskonstante, wie im folgenden dargelegt werden soll.

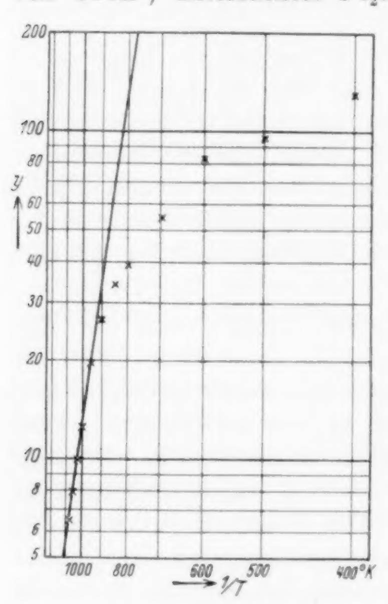


Fig. 10. Auswertung der EV-Messungen an Fe_2O_3 (COOK). Die Abweichung der Meßpunkte von der Geraden bei tiefen Temperaturen entspricht dem Einfrieren der Gitterfehlordnung.

Da nie ein ideales Kristallgitter vorliegt, sind nicht alle Potentialschwellen gleich hoch, vielmehr liegt ein bestimmter Bruchteil $n(E)dE$ aller Schwellen zwischen den Höhen E und $E+dE$. Nun ist die wahre Höhe E eines Berges offenbar gegen die im idealen Gitter Q um einen Betrag F herabgesetzt: $E=Q-F$. Die Häufigkeit solcher Berge bei der Temperatur $\mathfrak{T}$ ist $e^{-F/k\mathfrak{T}}$, also proportional $e^{E/k\mathfrak{T}}$. Wir dürfen daher schreiben

$$n(E)dE = N e^{E/k\mathfrak{T}} dE, \tag{41}$$

wobei E zwischen 0 und dem Maximalwert Q liegt. Der Normierungsfaktor N folgt also aus

$$\int_0^Q n(E)dE = Nk\mathfrak{T}(e^{Q/k\mathfrak{T}}-1) = 1$$

zu

$$N = \frac{1}{k\mathfrak{T}}(e^{Q/k\mathfrak{T}}-1)^{-1}. \tag{42}$$

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei W. JOST, loc. cit., S. 131 ff. [2]) L. G. COOK, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 221.

Der Faktor δ muß daher nach (38) den Wert annehmen

$$\delta = \int_0^Q \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} + 1 - \Phi(x) \right\} n(E)\, dE \quad \text{mit} \quad x = \sqrt{E/kT}. \tag{43}$$

Bei dieser Formulierung bedeutet T offenbar wie zuvor die Versuchstemperatur, durch welche die Geschwindigkeit der Emanationsatome bedingt ist. Die Temperatur $\mathfrak{T}$ ist diejenige Temperatur, bei der der vorhandene Fehlordnungsgrad des Gitters der Gleichgewichtszustand wäre. Hier sind nun zwei verschiedene Grenzfälle denkbar:

a) Entweder stellt sich das Fehlordnungsgleichgewicht sehr schnell ein. Dann herrscht in jedem Augenblick die der Versuchstemperatur entsprechende Fehlordnung, und es ist $\mathfrak{T} = T$.

b) Oder aber die Einstellung des Fehlordnungsgleichgewichts erfordert sehr lange Zeit. Dann wird ein Unterschied zwischen beiden Temperaturen bestehen.

Der wahre Sachverhalt ist nun offenbar folgender: Wird ein Präparat zunächst bis zu einer maximalen Temperatur erhitzt und sodann abgekühlt, so friert bei der Abkühlung das Fehlordnungsgleichgewicht, das sich bei der hohen Temperatur einstellen konnte, ein; d. h. die für den Fehlordnungsgrad des Kristalls maßgebende Temperatur $\mathfrak{T}$ ist eine ziemlich hochliegende Einfriertemperatur. Das ist die Präzisierung der Ausdrucksweise, daß sich die Substanz an ihre „Vorgeschichte erinnert". Bei der Wiedererhitzung muß man also zunächst mit dem eingefrorenen Hochtemperaturgleichgewicht der Fehlordnung rechnen. Allmählich wird aber die Einstellgeschwindigkeit mit steigender Versuchstemperatur wachsen, d. h. wir werden bei einer, zum Glück recht scharf definierten Temperatur $\mathfrak{T}$ zu dem Zustand hinüberwechseln, bei dem $\mathfrak{T} = T$ ist.

Wir müssen das Integral in Gleichung (43) also mit

$$T/\mathfrak{T} = n \tag{44}$$

sowohl für $n = 1$ wie für $n < 1$ berechnen.

a) $n = 1$: Fehlordnungsgleichgewicht. δ kann als Funktion des einzigen Parameters

$$\alpha = \sqrt{Q/RT} \tag{45}$$

numerisch berechnet werden. Für kleine α geht $\delta \to 1$, für $\alpha > 3$ gilt in sehr guter Näherung die asymptotische Formel

$$\delta = (0{\cdot}752\, \alpha^3 + 1{\cdot}127\, \alpha - 1)\, e^{-\alpha^2}. \tag{46}$$

b) $n < 1$: **Eingefrorene Fehlordnung.** Für

$$\frac{1-n}{n} Q \gg R\mathfrak{T} \quad \text{und} \quad Q \gg R\mathfrak{T} \tag{47}$$

läßt sich die Integration relativ einfach ausführen. Man findet dann die Näherungsformel

$$\delta = e^{-Q/R\mathfrak{T}}[(1-n)^{-3/2} - 1]. \tag{48}$$

Die erhaltenen Ergebnisse können wir an Hand der von Cook (loc. cit.) mit großer Genauigkeit gemessenen Kurve für Fe_2O_3 prüfen (Fig. 10 und 11). Die Meßpunkte bei den höchsten Temperaturen

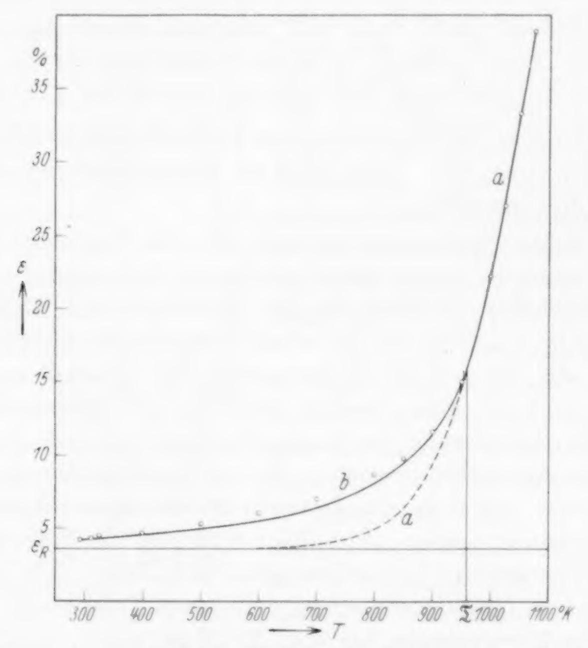


Fig. 11. Meßpunkte von Cook für Fe_2O_3. Die Kurven zeigen den theoretischen Verlauf: a) Fehlordnungsgleichgewicht, für hohe Temperaturen zutreffend; b) eingefrorene Fehlordnung, für tiefe Temperaturen zutreffend.

müssen offenbar dem Fall a) entsprechen. Trägt man sich in diesem Gebiet Log y (nach Abzug eines kleinen Rückstoßanteils) gegen $1/T$ auf, so ergibt sich fast genau eine Gerade, entsprechend Gleichung (46), aus deren Neigung wir die Aktivierungswärme $Q = 39500$ cal/Mol bestimmen können (Fig. 10). Von etwa 960° K an abwärts tritt aber eine immer stärkere Abweichung zwischen den Meßpunkten und den nach Gleichung (46) berechneten Werten von Log y oder ε_D auf.

wie die Kurve a) in Fig. 11 zeigt. Die Ursache liegt darin, daß bei der ersten Abkühlung des vorerhitzten Präparates bei der Temperatur $\mathfrak{T} = 960°$ K der bestehende Fehlordnungszustand des Gitters einfriert. Bei der Wiedererhitzung, also im Laufe der Messung, liegt unterhalb von 960° K überall der eingefrorene Zustand vor, und wir müssen nach Gleichung (48) rechnen.

Es zeigt sich, daß man bei weitem die beste Übereinstimmung zwischen den Versuchsdaten und der theoretischen Erwartung erhält, wenn man folgende Zahlenwerte zugrunde legt: $Q = 39\,500$ cal/Mol (bestimmt aus dem Verlauf für $T > 960°$ K), $\mathfrak{T} = 960°$ K (bestimmt aus dem Punkt, wo Gleichung (46) versagt), $\varepsilon_R = 3{\cdot}6\,\%$ (bestimmt aus dem durch Q und $\mathfrak{T}$ nach Gleichung (48) festgelegten Wert $\varepsilon_D = 0{\cdot}6\,\%$ bei 293° K). Aus ε_R und der Rückstoßreichweite $R = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ cm von Thoronatomen in Fe_2O_3 [berechnet nach Gleichung (31)] folgt der Kornradius zu $r_0 = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ cm, d. h. wir befinden uns noch im vollen Gültigkeitsbereich der Theorie. Bei einer Dichte von $5{\cdot}12$ g/cm³ entspricht dieser Kornradius einer z. B. für die katalytischen Eigenschaften maßgebenden Oberfläche (vgl. S. 202) von 9400 cm²/g. Darüber hinaus können wir aus den bekannten Werten von ε_D (d. h. von y) bei Kenntnis von r_0 auch den Wert der Diffusionskonstanten D selbst bestimmen, und zwar ergibt sich bei

$T = 293°$ K	$D = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-16}$ cm²/sec
$T = 400°$ K	$D = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$,,
$T = 600°$ K	$D = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$,,
$T = 800°$ K	$D = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$,,
$T = 1000°$ K	$D = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-13}$,,
$T = 1075°$ K	$D = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$,,

Die vorstehenden Überlegungen liefern noch die Erklärung für einen bei EV-Temperatur-Kurven öfter beobachteten Effekt. Ist ein Präparat bei Zimmertemperatur, z. B. von der Herstellung her, noch stärker fehlgeordnet als bei der Temperatur $\mathfrak{T}$, so ist beim Erhitzen folgendes zu erwarten (vgl. Fig. 11): Bei der Temperatur $\mathfrak{T}$ (bei fortschreitender Erhitzung auch zu höheren Temperaturen verschoben) wird das eingefrorene Gleichgewicht „auftauen", so daß sich die der Temperatur entsprechende geringere Fehlordnung einstellen kann. Eine Ausheilung des Gitters, unter Umständen begleitet von Rekristallisation, bedeutet aber Absinken des EV und zwar solange, bis es auf der Kurve für nichteingefrorenes Gleichgewicht wieder ansteigt. Beispiele für diesen Effekt bei verschiedenen

Substanzen finden sich zusammengestellt bei COOK[1]) und auch bei LIEBER[2]); sie bestätigen die gegebene Erklärung. Das „Auftauen" der starken, bei tiefen Temperaturen eingefrorenen Fehlordnung oberhalb der Platzwechseltemperatur $\mathfrak{T}$ ist also oft die primäre Ursache für die Ausbildung eines Maximums in den EV-Temperatur-Kurven.

b) Bestimmung von Selbstdiffusionskonstanten.

Wenn nun auch die aus der quantitativ ausgestalteten Emaniermethode gewonnenen Aussagen über Diffusionskonstanten eine auf anderen Wegen kaum erreichte Sicherheit und Genauigkeit besitzen, so steht dem doch der Nachteil gegenüber, daß wir stets beschränkt sind auf Aussagen über die Diffusion von Emanationsatomen durch das Gitter. Für den Physikochemiker ist die Selbstdiffusion, d. h. die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel eines Gitterbausteins von erheblich größerem Interesse. Wenn nun auch hierüber an Hand der Emaniermethode zur Zeit keine so exakten Aussagen gemacht werden können wie über die Fremddiffusion, so gelingt doch zum mindesten eine größenordnungsmäßige Abschätzung. Die Temperatur $\mathfrak{T}$ ist ja im Grunde nichts anderes als die von TAMMANN eingeführte Platzwechseltemperatur, d. h. diejenige Temperatur, bei der die Selbstdiffusionskonstante D_S gerade so groß ist, daß innerhalb vernünftiger Zeiträume (von etwa 10 sec bis 10 min) eine mittlere Verschiebung eines Gitterbausteins um eine Gitterkonstante (also um die Größenordnung $3 \cdot 10^{-8}$ cm) eintritt, d. h. etwa

$$D_S \sim \frac{10^{-15}\ \mathrm{cm}^2}{10^2\ \mathrm{sec}} = 10^{-17}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}.$$

Wir können nun zum mindesten größenordnungsmäßig alle Selbstdiffusionskonstanten ganz roh durch die Formel darstellen

$$D_S \sim 10^{-4}\,\delta(T),$$

wobei $\delta(T)$ durch Gleichung (46) gegeben ist. Dem kommt eine Unsicherheit von rund 2 Zehnerpotenzen nach der einen oder anderen Seite zu. Setzen wir ganz roh

$$\delta(T) = \left(\frac{Q_S}{RT}\right)^{3/2} e^{-Q_S/RT},$$

so erhalten wir die Bestimmungsgleichung für Q_S

$$10^{-17} = 10^{-4 \pm 2}\left(\frac{Q_S}{R\mathfrak{T}}\right)^{3/2} e^{-Q_S/R\mathfrak{T}}. \tag{49}$$

Daraus folgt für das Fe_2O_3

$$Q_S = (66000 \pm 9000)\ \mathrm{cal/Mol}.$$

[1]) L. G. COOK, loc. cit. [2]) C. LIEBER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 240, Fig. 1a und 3a.

Es ist also die Aktivierungsenergie Q_S der Selbstdiffusion beträchtlich größer als die der Fremddiffusion Q für Emanationsatome (39500 cal/Mol).

Gleichung (49) besteht in unveränderter Form natürlich für jedes diffusionsfähige System. Sie kann also auch geradezu als Definitionsgleichung der TAMMANNschen Platzwechseltemperatur angesprochen werden[1]). Man erhält aus ihr

$$Q_S = (35 \pm 5)\, R\mathfrak{T}; \tag{50}$$

eine Gleichung, die für jedes beliebige System gestattet, eine mittlere Aktivierungswärme der Selbstdiffusion aus der Platzwechseltemperatur abzuleiten.

TAMMANN hat nun gezeigt[2]), daß einfache empirische Beziehungen der Platzwechseltemperatur $\mathfrak{T}$ zur absoluten Schmelztemperatur T_s bestehen, nämlich für Salze und Oxyde ist $\mathfrak{T} \approx \frac{1}{2} T_s$, und für Metalle $\mathfrak{T} \approx \frac{1}{3} T_s$. Auch unser Beispiel Fe_2O_3 bestätigt diese Regel gut mit $\mathfrak{T}/T_s = 960/1838 = 0{\cdot}52$. Für Metalle würde sich aus $\mathfrak{T} = \frac{1}{3} T_s$ ergeben, daß $Q_S = 11\, RT_s$ sein muß; auch diese Regel wird durch das experimentelle Material über Diffusion in metallischen Zweistoffsystemen bestätigt ($Q_S \approx 10\, RT_s$)[3]).

5. Nichtstationäre Vorgänge.

Wir haben bisher bei unseren Rechnungen stets vorausgesetzt, daß keine zeitlichen Änderungen im EV eintreten, d. h. daß $\partial c/\partial t = 0$ ist [vgl. Gleichung (8)]. Dabei hatten wir das EV definiert als die je Zeiteinheit vom Präparat emittierte Anzahl der Emanationsatome, dividiert durch die in der Zeiteinheit im Präparat erzeugte Anzahl. In dem Augenblick, in dem wir auch nichtstationäre Vorgänge ins Auge fassen, d. h. Versuche, bei denen das radioaktive Gleichgewicht zwischen der Emanation und ihrer Muttersubstanz gestört ist, erscheint diese Art der Definition aus zwei Gründen unzweckmäßig:

a) Im allgemeinen ist das so definierte EV der Messung unzugänglich, da man im Experiment stets über längere Zeiträume aufsummieren muß.

b) Die Definition wird auch den wirklichen Vorgängen nicht gerecht. So kann man nach ihr z. B. ein EV von über 100% erhalten,

[1]) Fig. 11 läßt noch erkennen, daß eine Bestimmung der Platzwechseltemperatur aus EV-Kurven durch geradlinige Verlängerung der Kurve für hohe Temperaturen bis zum Abszissenschnittpunkt keinesfalls erlaubt ist. [2]) G. TAMMANN, Z. angew. Chem. **39** (1926) 869. [3]) Vgl. etwa W. JOST, loc. cit., S. 110ff.

wenn zu irgendeinem Zeitpunkt plötzlich eine große Menge der in der Substanz vorhandenen Emanation entweicht, die ja beliebig viel größer sein kann als die in der Zeiteinheit erzeugte Menge.

Die Definition des EV muß also so erweitert werden, daß das EV eine meßbare Größe ist, nicht über 100% wachsen kann, und im Falle stationärer Verhältnisse in die alte Definition von S. 181 übergeht. Es liegt im Wesen der ersten Forderung, daß die Art der Definition etwas verschieden wird, je nachdem, welche Meßmethode wir anwenden. Wir betrachten im folgenden zwei Fälle.

a) Die Bestimmung von ε_{Rn} und dessen Abhängigkeit von der Zeit.

Das zu untersuchende Präparat wird zur Zeit $t=0$ in ein Röhrchen eingeschlossen, dies zur Zeit $t=t$ geöffnet, abgepumpt und die Aktivität der abgepumpten Luft gemessen, endlich das Präparat aufgelöst, so daß auch die darin befindliche Emanation entweicht und auch deren Aktivität gemessen werden kann.

Wir definieren in diesem Falle das EV zweckmäßig wie folgt: Das EV eines Präparats zur Zeit t ist die Menge an Emanation, die sich außerhalb des Präparats zur Zeit t befindet, d. h. von 0 bis t aus dem Präparat entwichen und noch nicht weiter zerfallen ist, dividiert durch die Gesamtmenge an Emanation innerhalb und außerhalb des Präparats zur Zeit t.

Es sei $G(\tau)d\tau$ die Menge Emanation, die während des Zeitintervalles von τ bis $\tau+d\tau$ erzeugt wird; ferner sei $F(\tau)d\tau$ die Menge, die während dieses Zeitintervalles ins Freie gelangt, also:

$$F(\tau)=N_R+N_D \tag{51}$$

in der Bezeichnungsweise der Gleichungen (2) und (6). Da von den zur Zeit τ erzeugten Emanationsatomen zur Zeit t noch der Bruchteil $e^{-\lambda(t-\tau)}$ vorhanden ist, ergibt sich für das EV nunmehr:

$$\varepsilon=\frac{\int\limits_0^t d\tau\, F(\tau)\, e^{-\lambda(t-\tau)}}{\int\limits_0^t d\tau\, G(\tau)\, e^{-\lambda(t-\tau)}}. \tag{52}$$

Es ist klar, daß im stationären Falle dieser Ausdruck mit der alten Definition identisch wird. Wir haben also von dem in den voraufgehenden Abschnitten Ausgeführten nichts zu widerrufen.

Die je Korn in der Zeiteinheit gebildete Emanationsmenge

$$G(\tau)=\frac{4\pi}{3}\, r_0^3 C A \tag{53}$$

ist eine Konstante. Ebenso wird der Rückstoßanteil N_R der Zählerfunktion $F(\tau)$ zeitunabhängig, im Gegensatz zum Diffusionsstrom N_D. Es folgt daher beim Einsetzen in Gleichung (52):

$$\varepsilon = \varepsilon_R - \frac{3 D \lambda}{r_0 C \Lambda} \frac{\int\limits_0^t d\tau\, e^{\lambda \tau} \left(\frac{\partial c(\tau, r)}{\partial r} \right)_{r = r_0}}{e^{\lambda t} - 1} = \varepsilon_R + \varepsilon_D(t). \tag{54}$$

Dabei ist ε_R wieder wie in Gleichung (4) definiert.

Es ergibt sich also das wichtige Ergebnis: Bezeichnet $t = 0$ den Zeitpunkt, wo das *Ra* in das Präparat eingebaut wird, wo also die Konzentration der Emanation noch beliebig klein ist, so ist das EV zu diesem Zeitpunkt allein durch den zeitlos wirkenden Rückstoß bedingt. Im Laufe der Zeit muß es ansteigen zu einem höheren Sättigungswert für $t = \infty$, der die Summe aus dem Rückstoßanteil und dem bei stationären Verhältnissen vorliegenden Diffusionsanteil darstellt. Messungen des zeitlichen Anstieges gestatten also die Trennung von Diffusion und Rückstoß. Da solche Messungen von STRASSMANN[1]) unter diesem Gesichtspunkt bereits durchgeführt worden sind, lohnt es sich, die Form des Anstieges von ε als Funktion der Zeit genauer zu untersuchen. Wir müssen zu diesem Zweck $(\partial c / \partial r)_{r = r_0}$ als Funktion der Zeit bestimmen, d. h. die vollständige Differentialgleichung (8) für $c(r, t)$

$$D \Delta c - \lambda c + \Lambda C = \frac{\partial c}{\partial t} \tag{55}$$

mit der Anfangsbedingung $c(r, 0) = 0$ und den Randbedingungen $c(0, t) =$ endlich, $c(r_0, t) = 0$ lösen[2]).

Um die Formeln auch für andere Probleme gleich zur Hand zu haben, verzichten wir auf die Festlegung auf die Anfangsbedingung $c(r, 0) = 0$ und nehmen an, daß $c(r, 0) = c_0(r)$ irgendeine vorgeschriebene Funktion sei. Bezeichnen wir fernerhin die stationäre Verteilung, die sich für $t \to \infty$ schließlich einstellt, mit $c_\infty(r)$, so führt der Ansatz zum Ziele

$$c(r, t) = c_\infty(r) + \sum_{n=1}^{\infty} c_n(r) e^{-\lambda_n t}. \tag{56}$$

Setzt man das in die Differentialgleichung ein, so folgt

$$\Delta c_n + \frac{\lambda_n - \lambda}{D} c_n = 0. \tag{57}$$

Die Randbedingungen können nun auch in der Form $c_n(r_0) = 0$ und $c_n(0) =$ endlich

[1]) F. STRASSMANN, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 353. [2]) Die Auslassung des q-Gliedes beschränkt die Gültigkeit der folgenden Rechnung auf kleine EV.

ausgesprochen werden; das legt die möglichen Werte der Konstanten λ_n auf bestimmte Eigenwerte fest, nämlich

$$\frac{\lambda_n - \lambda}{D} = \left(\frac{\pi n}{r_0}\right)^2. \tag{58}$$

Die Lösung lautet dann[1])

$$c(r,t) = c_\infty(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{r} \sin\frac{\pi n r}{r_0} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{r_0^2} t - \lambda t\right). \tag{59}$$

Hierin sind die Konstanten A_n zunächst noch willkürlich; sie müssen festgelegt werden durch die Bedingung $c(r,0) = c_0(r)$:

$$c_0(r) = c_\infty(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{r} \sin\frac{\pi n r}{r_0}. \tag{60}$$

Sie ergeben sich nach dem Fourierschen Umkehrsatz einfach zu

$$A_n = \frac{2}{r_0}\int_0^{r_0} dr\, r\,[c_0(r) - c_\infty(r)] \sin\frac{n\pi r}{r_0}. \tag{61}$$

Die Gleichungen (59) und (61) stellen also zusammen mit der Bestimmung von $c_\infty(r)$ im Sinne von Abschnitt 1 die vollständige Lösung des Problems dar.

Wir können nun zumeist noch eine wesentliche Vereinfachung eintreten lassen. Zu diesem Zwecke betrachten wir etwas näher die Zeitfaktoren in Gleichung (59):

$$e^{-\lambda_n t} = \exp - \left(\frac{D\pi^2 n^2}{r_0^2} + \lambda\right) t = \exp\left\{-\lambda t \left(1 + \frac{\pi^2 n^2}{y^2}\right)\right\}. \tag{62}$$

Dabei haben wir wieder die Größe y eingeführt, die wir nach Fig. 3 direkt aus dem EV im Gleichgewicht ablesen können. Nun ist, solange das EV nicht über 25% wächst, $y > 10$, d. h. für nicht zu große EV kann man für die ersten Glieder der Reihenentwicklung $\lambda_n \approx \lambda$ setzen.

Mit anderen Worten: Die Einstellung des Gleichgewichtes wird sich in einer Zeit vollziehen, die mit $1/\lambda$, d. h. mit der Halbwertszeit der Emanation vergleichbar ist. Sie wird zwar durch die Diffusion etwas gegenüber $1/\lambda$ verkürzt, aber diese Verkürzung ist für $\varepsilon < 25\,\%$ nicht sehr beträchtlich. Bei kleinem EV wird man praktisch Gleichung (59) durch die einfachere Formel ersetzen können:

$$c(r,t) = c_\infty(r) + [c_0(r) - c_\infty(r)]\,e^{-\lambda t}.$$

Wir diskutieren die nach dieser Methode von Strassmann durchgeführten Messungen mit Radon an $Ba(NO_3)_2$. Hier ist anfänglich noch kein Radon vorhanden, also $c_0(r) = 0$ und damit $c(r,t) = c_\infty(r)(1 - e^{-\lambda t})$. Infolgedessen wird nach (54) und (7):

$$\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_{D\infty}\left(1 - \frac{\lambda t}{e^{\lambda t} - 1}\right). \tag{64}$$

Das führt zu einem Anstieg vom anfänglichen $\varepsilon = \varepsilon_R$ auf das schließliche $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_{D\infty}$, wie ihn Fig. 12 für zwei verschiedene Werte von

[1]) exp. $x \equiv e^x$.

ε_R und $\varepsilon_{D\infty}$ zeigt. Der Besitz von Gleichung (64) hat dabei auch einen experimentellen Vorteil: Man braucht nicht mehr, um einigermaßen sicher auf den Zeitnullpunkt extrapolieren zu können, die erste Messung so früh wie möglich zu machen, was wegen der anfänglich geringen Aktivität Schwierigkeiten bereitet. In der Figur sind die Meßpunkte von STRASSMANN eingezeichnet, die mit verschiedenen Präparaten (vgl. die angeschriebenen Nummern) gemessen wurden, bei denen die Korngröße von Präparat zu Präparat etwas verschieden war. Streng vergleichbar sind daher nur jeweils Punkte, die mit dem gleichen Präparat aufgenommen wurden, also die beiden

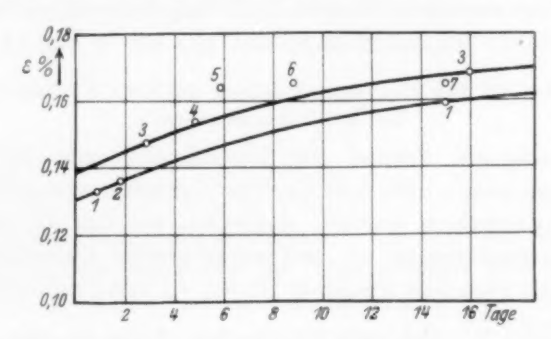


Fig. 12. Zeitlicher Anstieg von ε_{Rn}. Theoretische Kurven und Meßpunkte von STRASSMANN.

Punkte für Präparat Nr. 1 untereinander und die beiden für Präparat Nr. 3 untereinander. Legt man jeweils durch diese beiden eine Kurve nach Gleichung (64), so ergeben sich die Werte

für Präparat 1: $\varepsilon_R = 0{\cdot}131\,\%$ $\quad \varepsilon_{D\infty} = 0{\cdot}035\,\%$
für Präparat 3: $\varepsilon_R = 0{\cdot}139\,\%$ $\quad \varepsilon_{D\infty} = 0{\cdot}035\,\%$[1]).

Die Meßpunkte für Präparat 2 und 8 fallen gut auf die Kurve für 1, die für 4 und 7 auf die von 3. Die Punkte von 5 und 6 liegen noch etwas höher, gehören also wahrscheinlich zu etwas feinkörnigeren Präparaten.

Aus ε_R errechnet man mit $R_{Rn} = 310$ Å im Mittel einen Kornradius von $r_0 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ cm. In sehr guter Übereinstimmung damit fand STRASSMANN durch mikroskopische Ausmessung $r_0 = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ cm.

[1]) Die STRASSMANNsche Extrapolation gibt also einen etwas zu großen Wert für ε_D (0·05%).

Mit dem berechneten r_0 und dem gefundenen ε_D folgt nach Gleichung (35) die Diffusionskonstante zu $D = 8 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{sec}$.

In der Verfolgung des zeitlichen Anstieges von ε_{Rn} besitzt man also eine weitere Methode zur Trennung von Rückstoß und Diffusionsanteil am EV. Das Verfahren ist aber nicht so allgemein anwendbar, wie die früher besprochene Untersuchung mit zwei Emanationen. Es zeigte sich z. B. bei Versuchen mit Erdalkalicarbonaten, daß ε_{Rn} infolge irreversibler Veränderungen der Präparate mit der Zeit abnahm, anstatt zuzunehmen[1]). Bei einer Wiederholung der Versuche mit $Ba(NO_3)_2$ konnte dagegen das Ergebnis von Strassmann qualitativ bestätigt werden: Die vom $Ba(NO_3)_2$ abgegebene Emanationsmenge nahm mit der Zeit in gleicher Weise wie in Fig. 12 stark zu[2]).

b) Das EV für Thoron und dessen zeitliche Veränderung bei Erhitzungskurven.

Eine geeignete Formel zur Bestimmung von ε_{Tn} nach der Strömungsmethode wurde von Zimens[3]) gegeben und soll hier nicht ausführlich wiederholt werden. Schließen wir uns an die dort benutzte Bezeichnungsweise an, und setzen gleiche Einwaagen ($g_a = g_s$) voraus, so gilt zwischen Präparat (Index P) und Standard (Index S) die Beziehung:

$$\varepsilon_P = \varepsilon_S \frac{(A_\alpha / A_\beta)_P}{(A_\alpha / A_\beta)_S}. \tag{65}$$

Läßt man nun während des Zeitraumes von t_1 bis t_2 in der Strömungsapparatur den Gasstrom über das Präparat streichen und mißt zur Zeit t ($t_1 < t_2 < t$) die gesamte α-Aktivität der in dieser Zeit abgegebenen Emanationsmenge, so ist offenbar:

$$\left.\begin{aligned} A_{\alpha,P} &= \alpha \int_{t_1}^{t_2} F_P(\tau)\, e^{-\lambda(t-\tau)}\, d\tau; \quad F_P(\tau) = n_P N_P(\tau) \\ A_{\alpha,S} &= \alpha \int_{t_1}^{t_2} F_S\, e^{-\lambda(t-\tau)}\, d\tau; \quad F_S = n_S N_S, \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

wobei N wie früher den Strom durch die Oberfläche eines Kornes und n die Anzahl der Körner im Präparat oder Standard bezeichnet.

[1]) Die Abnahme des EV war abhängig von der Feuchtigkeit in der die Präparate aufbewahrt wurden, und zwar desto stärker, je feuchter die Atmosphäre war. [2]) Infolge äußerer Umstände mußte auf eine Bestimmung des EV (also der absoluten Höhe der Anstiegskurve) verzichtet werden, so daß ein quantitativer Vergleich mit den Zahlen von Strassmann nicht möglich ist. [3]) K. E. Zimens, loc. cit., S. 234/235.

Der Faktor α ist die gleiche Konstante für Präparat und Standard und fällt im folgenden heraus. Ferner gilt für die β-Aktivitäten:

$$\left.\begin{aligned} A_{\beta,P} &= \beta C_P \Lambda n_P V_P \\ A_{\beta,S} &= \beta C_S \Lambda n_S V_S, \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

wobei V das Volumen eines Kornes, β wieder der gleiche Zahlenfaktor für Präparat und Standard ist, der ebenfalls im folgenden herausfällt. Endlich kann

$$\varepsilon_S = \frac{N_S}{V_S C_S \Lambda} \tag{68}$$

in der üblichen Weise definiert werden, da für den Standard stationäre Verhältnisse vorliegen. Damit ergibt sich beim Einsetzen aller dieser Ausdrücke in die Definitionsgleichung (65):

$$\varepsilon_P = \frac{\int_{t_1}^{t_2} N_P(\tau)\, e^{\lambda\tau}\, d\tau}{C_P \Lambda V_P \int_{t_1}^{t_2} e^{\lambda\tau}\, d\tau}. \tag{69}$$

Diese Form der Definition erweist sich als sinnvoll: Sie geht nicht nur im stationären Falle, also für $N_P(\tau) = \text{const.}$ über in die früher gegebene $[\varepsilon = N/(\Lambda C V)]$, sondern sie ist auch sonst identisch mit der Definition von Gleichung (52), wenn man nur die Integration jetzt auch wieder über das „Meßintervall" erstreckt, also von t_1 bis t_2 statt wie früher von 0 bis t. Insbesondere sieht man, daß in (69) t ganz herausfällt, d. h. der gefundene Wert des EV erweist sich als unabhängig von der Transportgeschwindigkeit in der Strömungsapparatur, wie es bei einer sinnvollen Definition auch sein muß.

Wir können jetzt, ebenso wie im Anschluß an Gleichung (52) ausrechnen, in welcher Zeit sich bei einer Änderung des EV der neue Gleichgewichtswert einstellt. Nimmt man z. B. eine Erhitzungskurve nach der Strömungsmethode mit Thoron auf, und erhöht zur Zeit $t_1 = 0$ die Temperatur plötzlich von T auf den Wert T', so wird sich an Stelle von ε der neue Wert ε' erst im Laufe der Zeit einstellen. Diese Einstellung verläuft offenbar analog wie bei Gleichung (64) für $\varepsilon' < 25\%$ (vgl. S. 214):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon + (\varepsilon' - \varepsilon) \cdot \left(1 - \frac{\lambda t}{e^{\lambda t} - 1}\right). \tag{70}$$

Wir ersehen hieraus eine wichtige Tatsache: Beim Aufnehmen einer Erhitzungskurve mit Thoron muß man nach jeder Temperaturerhöhung entsprechend der Halbwertszeit des Thorons von 54·5 sec

einige Minuten warten, bis sich wieder Gleichgewicht eingestellt hat. Tut man das nicht, so liegen bei Erhitzungskurven alle EV-Werte etwas zu tief, bei Abkühlungskurven etwas zu hoch, so lange das EV mit der Temperatur wächst. Fällt es, so kehren sich die Verhältnisse um. Bei Verwendung von Actinon (Halbwertszeit: 3·9 sec) dagegen wird man auch bei kontinuierlichem nicht zu schnellem Erhitzen einwandfreie Kurven erhalten.

Zusammenfassung.

Die wesentlichen Ergebnisse seien kurz zusammengefaßt: In Kapitel 1 werden an Hand eines Kornmodells die Zusammenhänge zwischen dem EV, der Korngröße bzw. Oberfläche und der Diffusionskonstanten der Emanation in einer Substanz abgeleitet und mathematisch formuliert. Den Zusammenhang zwischen dem Rückstoßanteil am EV (ε_R) und dem Kornradius r_0 liefert Gleichung (4). Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionsanteil (ε_D), r_0 und der Diffusionskonstante D ist durch Gleichung (14) gegeben.

Damit können wir das EV einer Substanz als Summe $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_D$ darstellen, wobei nur noch zwei Parameter, nämlich $x = R/r_0$ (R = Rückstoßreichweite) und $y = r_0 \sqrt{\lambda/D}$ (λ = Zerfallskonstante der Emanation) zur Beschreibung erforderlich sind.

Kapitel 2 behandelt den Einfluß der Zusammenlagerung vieler Körner in einem Pulver oder dgl. auf das EV. Es wird gezeigt, daß für den Fall eines Hineinschießens von Rückstoßatomen in andere Körner an die Stelle von Gleichung (4) für ε_R die Gleichung (21) tritt, die unabhängig von der Korngröße ist, so daß eine Bestimmung von r_0 aus ε_R nicht mehr möglich ist. Als untere Grenze für die Bestimmung der Korngrößen wird gefunden etwa $r_0 = 10^{-5}$ cm.

In Kapitel 3 wird zunächst dargestellt, wie es durch gleichzeitige Verwendung von zwei Emanationen gelingt, Rückstoß und Diffusionsanteil experimentell zu trennen. An Hand von Beispielen wird die Berechnung von r_0 und von D erläutert. Die gefundene Diffusionskonstante von Emanation in $BaCO_3$ läßt ebenso wie die in $Ba(NO_3)_2$ (Kapitel 5) auf reine Gitterdiffusion schließen. Aus Versuchen von Strassmann (loc. cit.) lassen sich Diffusionskonstanten in Bariumbutyrat und Bariumpalmitat bestimmen. Letzteres zeigt einen ganz abnorm hohen Wert für D.

Eine Möglichkeit, ohne gleichzeitige Bestimmung des EV für zwei Emanationen allein aus ε_{Tn} Korngrößen und Oberflächen zu

bestimmen, ist vorhanden, wenn $D < 10^{-16}$ cm²/sec ist, da man dann $\varepsilon_R \approx \varepsilon$ setzen darf, ohne wesentliche Fehler bei der Berechnung von r_0 aus ε_R zu begehen (vgl. S. 197). Diese Voraussetzung wird für viele feste Substanzen bei Zimmertemperatur zutreffen, besonders bei solchen mit kleinem EV. Ist das aber nicht der Fall, so entbehrt eine Berechnung der Korngröße allein aus dem gemessenen ε_{T_0} jeder Grundlage.

Die Berechnung der Rückstoßreichweiten von Emanationsatomen in beliebigen Substanzen wird verbessert durch Einführung des Bremsvermögens und eine kritische Auswertung der zur Zeit vorhandenen experimentellen Untersuchungen. Dabei ergibt sich auch eine Energiereichweite-Beziehung für Rückstoßatome.

Es wird diskutiert, welche Oberfläche wir bei der Auswertung der EV-Bestimmung nach unserer Methode erfassen.

Die untere Meßgrenze der Bestimmung von D ist etwa 10^{-22} cm²/sec.

Die ganz allgemein für die Anwendung unserer Methode zur Bestimmung von Korngrößen und Diffusionskonstanten notwendige Voraussetzung einer gleichmäßigen Verteilung der die Emanation liefernden Muttersubstanz über das Korn (vgl. S. 180) sei nochmals betont.

In Kapitel 4 wird der Gang des EV mit der Temperatur infolge der Änderung der Diffusionskonstanten für ein fehlgeordnetes Gitter berechnet. Zum Vergleich mit den Experimenten muß berücksichtigt werden, daß bei vorerhitzten Präparaten für tiefe Temperaturen der Fehlordnungsgrad nicht der Versuchstemperatur entspricht, sondern einer höher liegenden Temperatur $\mathfrak{T}$, bei der beim Abkühlen das Fehlordnungsgleichgewicht der höheren Temperaturen eingefroren ist. Der Vergleich der so aus dem Gang der Diffusionskonstante mit der Temperatur berechneten EV mit einer von Cook an Fe_2O_3 gemessenen Kurve zeigt recht gute quantitative Übereinstimmung. Für die Aktivierungswärme der Fremddiffusion von Emanationsatomen in Fe_2O_3 finden wir 39500 cal/Mol.

Ein bei EV-Temperatur-Kurven öfter beobachteter Effekt: die Ausbildung eines Maximums oberhalb der Temperatur $\mathfrak{T}$ kann als „Auftauen" der eingefrorenen Fehlordnung gedeutet werden.

Die Einfriertemperatur $\mathfrak{T}$ erweist sich als begrifflich schärfere Fassung der Tammannschen Platzwechseltemperatur und gestattet auch Aussagen über die Selbstdiffusion im Gitter zu machen. Die

Aktivierungswärme der Selbstdiffusion in einem Fe_2O_3-Gitter ergibt sich zu 66000 ± 9000 cal/Mol.

In Kapitel 5 wird zunächst, zwecks Präzisierung der für die Emaniermethode wesentlichen Begriffe, eine einwandfreie Definition für das EV gegeben, die auch für nichtstationäre Vorgänge gültig bleibt, d. h. für Untersuchungen, bei denen die Emanation mit ihrer Muttersubstanz nicht im radioaktiven Gleichgewicht steht. An Hand davon wird zunächst der zeitliche Anstieg des EV nach dem Einbau von Radium berechnet. Bei Auswertung einer von STRASSMANN gemessenen ε_{Rn}-Zeitkurve für $Ba(NO_3)_2$ erhalten wir für die Diffusionskonstante $D = 8 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{cm^2/sec}$. Weiterhin ergeben sich für die bei vielen experimentellen Untersuchungen angewandte Strömungsmethode die theoretischen Grundlagen ihrer Anwendung und die notwendigen Voraussetzungen einwandfreier Ergebnisse.

Untersuchungen über Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode[1]).

Von

Leslie G. Cook, B. A. (Tor.).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 39.)

1. Es wird gezeigt, in welcher Weise Versuche anzusetzen sind, wenn zuverlässige Rückschlüsse über Strukturänderungen von Substanzen mittels der Emaniermethode gezogen werden sollen.

2. Das thermische Verhalten von Chrom- und Eisenhydroxyden wird untersucht. Bei Hydroxyden, die nicht über die sogenannte „Verglimmtemperatur" vorerhitzt wurden, sind verwertbare Aussagen nur schwer zu machen. Immerhin ergeben sich Rückschlüsse auf die Beeinflussung der „Verglimmtemperatur" bei Chromhydroxyden durch vorhandenen Sauerstoff und über die Angreifbarkeit von oberflächenreichen Chromhydroxyden durch Sauerstoff bei Zimmertemperatur.

Bei Hydroxyden, die über ihre „Verglimmtemperatur" vorerhitzt sind, werden die Verhältnisse einfacher. Der Zusammenhang zwischen den Emaniervermögenskurven und der sogenannten Platzwechseltemperatur wird besprochen. Der Grund des bei Hahn und Senftner[2]) und anderen untersuchten „Auflockerungs"-Effektes wird in einer plötzlichen Teilchenvergrößerung gefunden, und es wird versucht, diese durch Ausheilung des Gitters zu erklären.

Vorbemerkungen und Problemstellung.

Von der in einem radioaktiven Salz oder in einer ein solches enthaltenden Substanz gebildeten Emanation entweicht immer nur ein bestimmter Bruchteil nach außen, während der Rest innerhalb des Körpers zerfällt. Die nach außen gelangende Menge ist nicht nur von der Zerfallszeit der betreffenden Emanation abhängig, sondern auch von der Temperatur des betreffenden Körpers, weil durch Temperaturerhöhung die Diffusion begünstigt wird.

Rutherford[3]) untersuchte als erster die Temperaturabhängigkeit der Emanationsabgabe bei Thoriumhydroxyd. Ähnliche Versuche machte Kolowrat[4]) mit Bariumhalogeniden, in denen Radium eingebaut war. Beide stellten Unstetigkeiten in der Emanations-

[1]) D 11. [2]) O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. [3]) E. Rutherford, Physik. Z. **2** (1901) 429. [4]) L. Kolowrat, Le Radium **4** (1907) 317; **6** (1909) 321; **7** (1910) 266.

abgabe mit steigender Temperatur fest, was auf einen Einfluß der Substanzänderungen auf die Emanationsabgabe hindeutete. Die Emanationsabgabe aus festen Substanzen als Mittel zu Strukturuntersuchungen hat als erster OTTO HAHN herangezogen und mit seinen Mitarbeitern im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Untersuchungen darüber durchgeführt.

Über die Möglichkeiten des Einbaues der radioaktiven Substanz in den zu untersuchenden Körper ist von O. HAHN[1]) schon ausführlich berichtet worden. Deshalb soll hier nur angeführt werden, welche Faktoren die Emanationsabgabe beeinflussen können.

a) Der Rückstoß beim radioaktiven Zerfall. Durch den beim radioaktiven Zerfall erhaltenen Rückstoß, dessen Energie zum Zurücklegen eines Weges von etwa 400 Å in der festen Substanz ausreicht[2]), kann ein bestimmter Bruchteil der Emanation die Substanz verlassen. Dieser Bruchteil ist temperaturunabhängig.

b) Die in die Substanz hineingeschossenen Emanationsatome können durch Diffusion entweichen. Dieser Bruchteil ist temperaturabhängig.

Unter „Emaniervermögen" versteht man das Verhältnis zwischen der dauernd gleichmäßig abgegebenen Emanationsmenge und der insgesamt gebildeten (pro Zeiteinheit). Dabei sind alle Bedingungen (wie Temperatur, Feuchtigkeit usw.) konstant zu halten. Wenn man dann eine von diesen Bedingungen ändert, darf man nicht vergessen, daß das Emaniervermögen auf drei unabhängige Arten beeinflußt werden kann. Man kann irreversible Änderungen an dem Körper hervorrufen (z. B. Zersetzungen, Kristallisation usw.); es können reversible Prozesse vor sich gehen, z. B. Anlagerung und Abspaltung von Wassermolekülen, oder es kann eine Beeinflussung des Indikators selbst stattfinden durch Erhöhung der thermischen Energie der Emanationsatome.

In der vorliegenden Arbeit ist im allgemeinen nur die Temperatur variiert, und andere Bedingungen, wie Feuchtigkeit usw., wurden konstant gehalten. Wenn nun die Temperatur geändert wird, und wenn man immer mit vorerhitzten Präparaten arbeitet, an denen dann bei niedriger Versuchstemperatur nichts mehr geschieht, läßt sich die herauskommende Emanationsmenge E als Summe zweier

[1]) O. HAHN, Applied Radiochemistry, Cornell University Press 1936.

[2]) M. HECKTER, Glastechn. Ber. **12** (1934) 156 bis 177.

Größen, nämlich des durch Rückstoß herausgelangenden temperaturunabhängigen Anteils E_0 und des durch Diffusion entweichenden temperaturabhängigen Anteils $\Theta(T)$, darstellen.

Also ist

$$E = E_0 + \Theta(T). \tag{1}$$

Man kann nun ein frisch gefälltes Präparat bei verschiedenen Temperaturen vorerhitzen. Danach stellt man für jedes Präparat die Funktion (1) experimentell fest. Voraussetzung ist dabei also, daß in der experimentellen Bestimmung von (1) die entsprechende Vorbereitungstemperatur nicht überschritten wird, sonst treten neue irreversible Änderungen ein; man erhält ein neues Präparat. Wenn verschiedene Vorbereitungstemperaturen T_1, T_2, $T_3 \rightarrow T_n$ gewählt werden, hat man

$$\left.\begin{array}{ll} E_{T_1} = E_{0\,T_1} + \Theta_{T_1}(T) & \text{für Präparat (1), nämlich frisch gefälltes Präparat bis } T_1 \text{ vorerhitzt} \\ E_{T_2} = E_{0\,T_2} + \Theta_{T_2}(T) & \text{,, ,, (2), ,, ,, ,, ,, ,, } T_2 \text{ ,,} \\ E_{T_n} = E_{0\,T_n} + \Theta_{T_n}(T) & \text{,, ,, (n), ,, ,, ,, ,, ,, } T_n \text{ ,,} \end{array}\right\} \tag{2}$$

Auf diese Weise erhält man eine Schar von Kurven, die durch eine Schar von Gleichungen (1) dargestellt werden kann.

Die Änderung der Konstanten dieser Gleichung, beim Fortschreiten zur nächsten Vorbereitungstemperatur, gibt den Einfluß der Temperatur auf das Emaniervermögen wieder, der durch irreversible Präparatänderungen bedingt ist.

Auf diese Weise kann man experimentell die Summe von Emaniervermögensänderungen, die durch Temperaturänderungen verursacht werden, tatsächlich in ihre Bestandteile zerlegen. Erst dann sind Aussagen möglich über die Art von Strukturänderungen, die in einem frisch gefällten Präparat durch Erhitzung hervorgerufen werden.

Experimenteller Teil.

Die für die Versuche benutzte Apparatur (Fig. 1) beruht im Prinzip auf der von RUTHERFORD[1]) angegebenen. Durch den Hahn A ist es möglich, die Richtung des Gasstromes zu wechseln. Dadurch, daß in der Zwischenzeit zwischen zwei Messungen keine Emanation durch die Kammer geleitet wird, kann die Isolation niedrig gehalten werden, ferner können Thermoelement und Ofen entfernt werden, ohne daß Luft das Präparat erreicht. Die in der Kammer zur Messung gelangende Emanationsmenge hängt nicht nur von der Größe der

[1]) E. RUTHERFORD, loc. cit.

Kammer, sondern auch von dem Bruchteil der auf dem Wege zur Kammer zerfallenden Emanation ab. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird zwar dieser letztere Bruchteil verkleinert, andererseits aber wird mehr Emanation der Messung in der Kammer entzogen. Es ist zweckmäßig, das dabei auftretende Maximum der

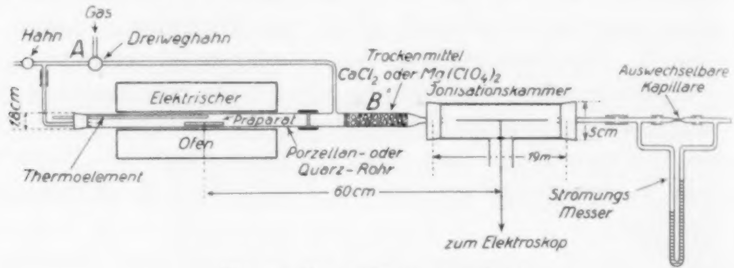


Fig. 1. Emanationsapparatur.

Aktivität und die dazu gehörende Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen und diese bei den Messungen zu verwenden. Dadurch wird auch gleichzeitig eine größere Unabhängigkeit von Stromschwankungen erreicht. Bei der Eichung ist zu berücksichtigen, daß der verwendete Strömungsmesser Volumen pro Zeiteinheit mißt. Daher spielen auch

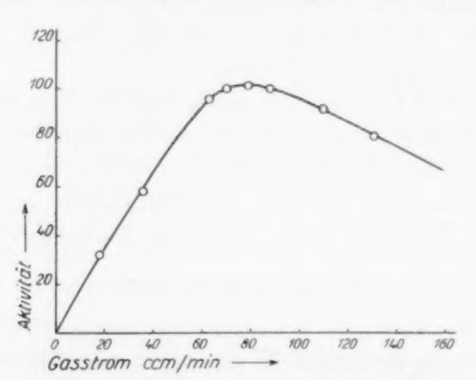


Fig. 2. Abhängigkeit der gemessenen Aktivitäten vom Gasstrom.

die Querschnitte der verschiedenen Apparatteile (Effektivquerschnitt des mit Substanz gefüllten Trockenrohres *B*) eine Rolle für die Lage des Maximums. Fig. 2 zeigt eine solche Eichungskurve. Bei Beachtung aller Fehlerquellen läßt sich eine Meßgenauigkeit von $\pm 0.5\%$ erreichen. In den folgenden Kurven bedeuten die um die Punkte gezogenen Kreise die Fehlergrenze.

Darstellung der Präparate.

1. Chromhydroxyd. Bei der Darstellung wurde ausgegangen von der Feststellung von Kohlschütter[1]), daß Chromhydroxyd je nach der Fällungsmethode verschiedene Arten von Strukturen besitzt. Die Fällungen erfolgten erstens durch Zugabe von Chromnitratlösung zu Ammoniaklösung und zweitens durch Zugabe von Ammoniaklösung zu Chromnitratlösung.

Präparat 1. Eine Radiothornitrat enthaltende 0·02 norm. Chromnitratlösung wurde langsam in überschüssige 0·1 norm. Ammoniaklösung getropft und dann der Niederschlag ausgewaschen, bis einige Milligramm des Niederschlages nach Wiederauflösung keine Nitratreaktion mit Diphenylamin mehr gaben. Der feine blaue Niederschlag peptisiert leicht und kann nur durch ein Membranfilter zurückgehalten werden. Er blieb auch nach dem Trocknen pulverförmig. Er enthielt etwa 0·01 mg Radiumäquivalent Radiothor pro Gramm.

Präparat 2. 0·02 norm. Ammoniaklösung wurde unter dauerndem Rühren in 0·1 norm. Radiothor enthaltende Chromnitratlösung eingetropft. Im Gegensatz zu der ersten Methode, bei der die Fällung sofort beginnt, erfolgt sie hier erst nach Zugabe von etwa zwei Dritteln der äquivalenten Ammoniakmenge.

Der dunkelgrün flockige Niederschlag wurde durch Dekantieren nitratfrei gewaschen und filtriert. Er bildete nach dem Trocknen größere Brocken, die vor der Untersuchung gepulvert wurden. Dieses Präparat ist von Interesse, weil es die beste Herstellungsmethode für katalytisch aktives Chromoxyd ist[2]). Es besitzt noch einen ziemlich großen Gehalt von Ammoniak[3]). Es wurde auch ein Präparat dargestellt durch Fällung mit Hexamethylentetramin, das sich aber im Aussehen und Verhalten an Präparat 2 anschloß.

Nach Aufbewahrung im mit Calciumchlorid getrockneten Luftstrom wurde zunächst das Emaniervermögen der beiden Präparate bei Zimmertemperatur bestimmt. Die dabei angewandte Methode wurde ausführlich bei Zimens[4]) beschrieben. Die Emaniervermögen betrugen etwa 35% (Präparat 1) und 60% (Präparat 2).

Bei fortlaufender Erhitzung in der Strömungsapparatur (Temperaturanstieg etwa 10°/min) stellte sich heraus, daß das Verhalten

[1]) H. W. Kohlschütter, Z. angew. Ch. **49** (1936) 865. [2]) W. A. Lazier und J. V. Vaughen, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3080. [3]) P. N. Raikow, Z. analyt. Ch. **111** (1937) 179. [4]) K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231.

der beiden Präparate im wesentlichen übereinstimmt. Es zeigten sich aber verschiedene Einflüsse der verwendeten Strömungsgase (Fig. 3a und 3b). Da eine Oxydation des Präparates mit Sauerstoff vermutet

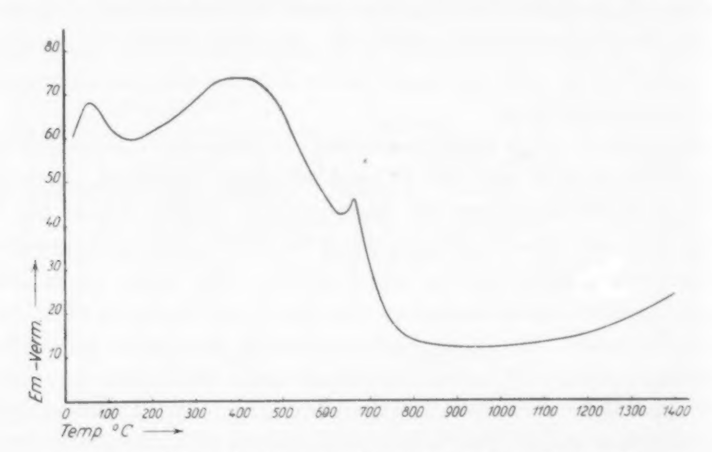


Fig. 3a. Chromhydroxyd erhitzt in reinstem Stickstoff.

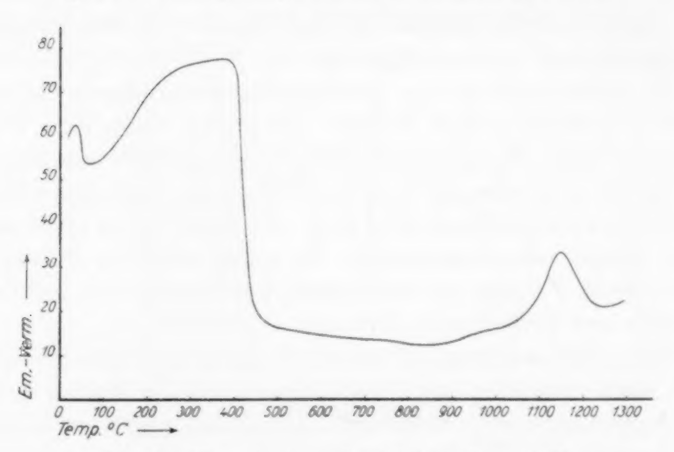


Fig. 3b. Chromhydroxyd erhitzt in Sauerstoff.

werden konnte, wurden die Kurven sowohl in reinstem Stickstoff[1]) als auch in gewöhnlichem Bombenstickstoff[2]), in Luft und in Sauerstoff aufgenommen.

[1]) Von der Osram G. m. b. H. geliefert, Sauerstoffgehalt $<10^{-4}$%.

[2]) Sauerstoffgehalt etwa 1%.

Dabei stellte sich heraus, daß der Abfall des Emaniervermögens der in reinstem Stickstoff sich zwischen 400° bis 750° C langsam vollzieht und erst danach beschleunigt wird, in Sauerstoff bei 440° C innerhalb weniger Sekunden erfolgt. Die kleine Erhöhung des Emaniervermögens bei 650° C (Fig. 3a) ist wahrscheinlich verursacht durch die bei der Kristallisation abgegebene Wärme, die, wie LAZIER und VAUGHEN[1]) festgestellt haben, beträchtlich sein kann.

Wie Röntgenaufnahmen ergaben, tritt während des Abfalles des Emaniervermögens Kristallisation des Chromoxyds ein. Der Abfall entspricht zweifellos dem von verschiedenen Verfassern beobachteten „Glüheffekt". Vielleicht erklären sich auch die Abweichungen in den Literaturangaben über das Eintreten des Glüheffektes durch den Einfluß der angewandten Gase.

Es blieb noch zu untersuchen, inwieweit die Verschiebung der Temperatur des Glüheffektes durch Reaktion mit dem Sauerstoff bedingt ist. Jedenfalls wurde bemerkt, daß in sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit dem An- und Abstieg des Emaniervermögens eine Zu- und Abnahme der Oxydation des Präparates parallel geht, wie an dem heißen wässerigen Auszug der einzelnen Präparate colorimetrisch festgestellt wurde (Diphenylaminreaktion auf Chromation). Diese Bestimmung sagt allerdings nichts aus über die Menge des Oxydationsproduktes bei den bestimmten Temperaturen selbst, da die Bestimmung der CrO_4-Ionen immer bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde und das Oxydationsprodukt erst bei der Abkühlung entstehen könnte.

Es wurde versucht nachzuweisen, ob schon bei Zimmertemperatur eine Oxydation stattfindet. Aus Chromhydroxyd wurde bei 250° in reinstem Stickstoff Chromoxyd hergestellt und im Gasstrom abgekühlt. Das Emaniervermögen bei Zimmertemperatur blieb fast konstant (Fig. 4). Dagegen zeigte sich sofort beim Überleiten von Sauerstoff ein schneller Abfall des Emaniervermögens. Sicher geschieht also etwas durch das Überleiten des Sauerstoffes. Analytisch dagegen konnte ein Chromatgehalt nicht nachgewiesen werden. Trotz eingehender Versuche ist der Mechanismus dieses Eingreifens noch nicht völlig aufgeklärt.

Die vorhergehenden Überlegungen zeigen, daß aus diesen Erhitzungskurven allein, nur recht qualitative Rückschlüsse über die Strukturänderungen des Präparates gezogen werden können. Um

[1]) W. A. LAZIER und J. V. VAUGHEN, loc. cit.

die zu quantitativen Angaben nötige Schar von Funktionen (2) zu bestimmen, wurden Präparate mehrere Stunden bei verschiedenen Temperaturen vorbereitet bis in jedem Fall die Emanationsabgabe

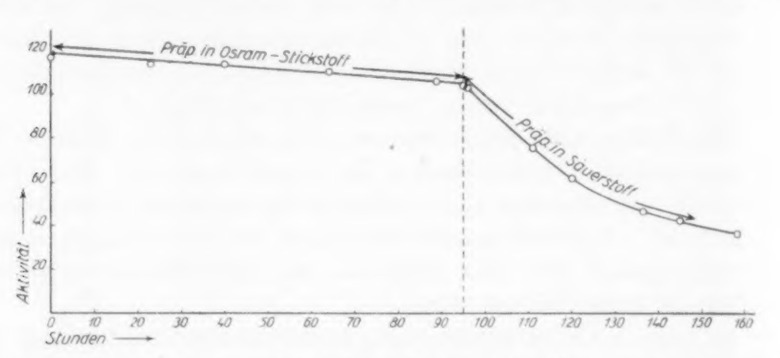


Fig. 4. Der Angriff von Sauerstoff auf oberflächenreiches Chromoxyd bei Zimmertemperatur.

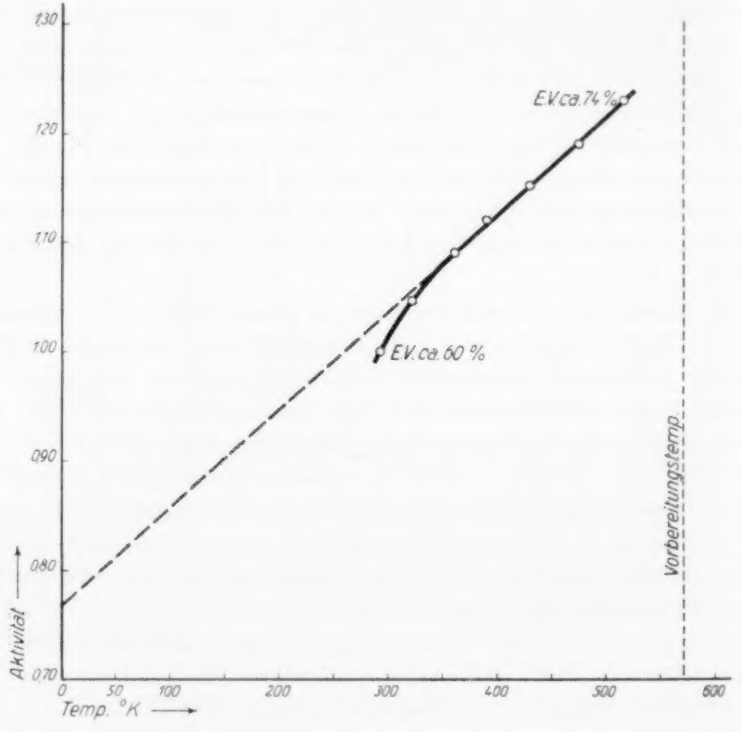


Fig. 5.

konstant war, so daß man sicher war, daß bei Temperaturen unterhalb dieser keine irreversiblen Änderungen im Präparat mehr eintreten würden. Bei Präparaten, die bis zu 400° C vorbereitet werden

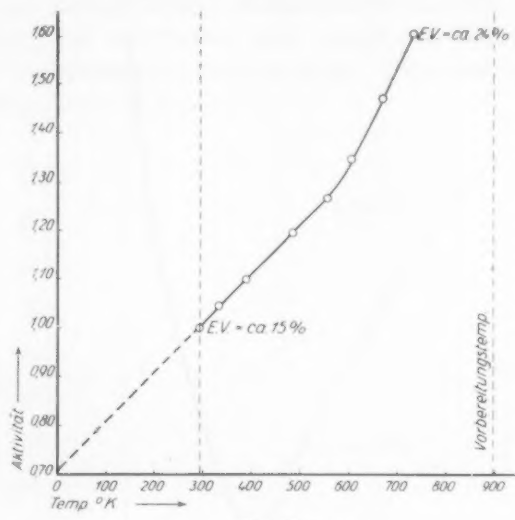


Fig. 6.

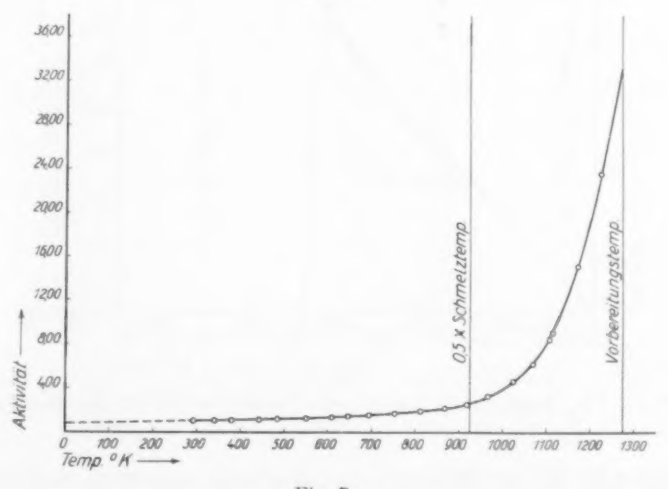


Fig. 7a.

sollen, genügt eine Erhitzung auf die gewünschte Temperatur von etwa 5 Stunden, um konstante Emanierwerte zu erzielen, während bei höheren Temperaturen etwa 15stündiges Erhitzen notwendig war.

Für jedes dieser Präparate läßt sich dann eine Funktion (1) bestimmen, die bis zur Vorbereitungstemperatur gültig ist. Als Kontrollversuch sind ähnliche Kurven mit Eisenhydroxyd[1]) aufgenommen,

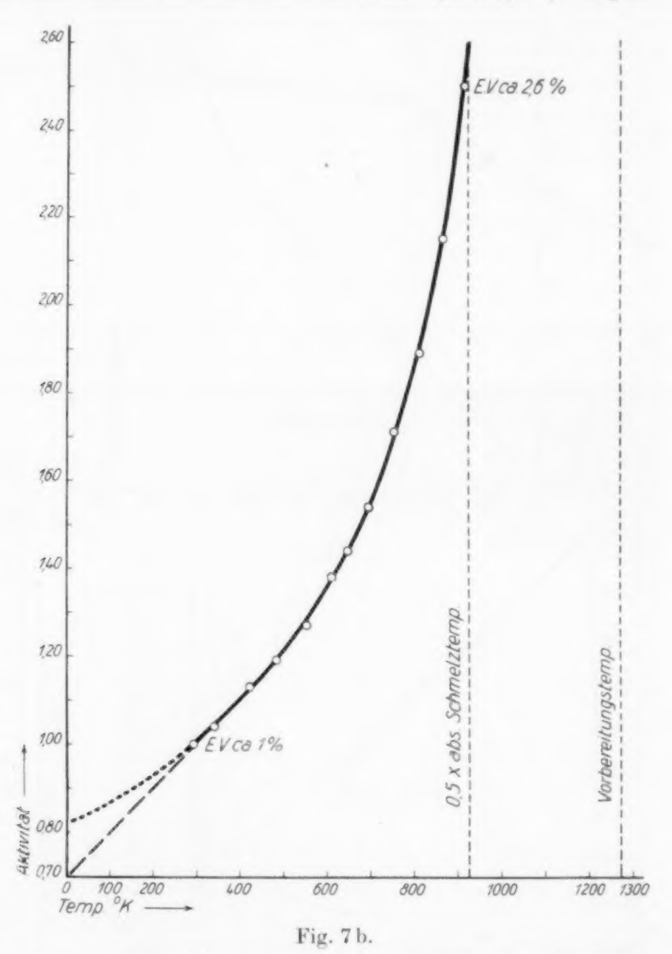


Fig. 7 b.

Fig. 5, 6, 7 a, 7 b. Ausgewählte Kurven von Funktionsschar (2) für Eisenhydroxyd. Fig. 7 b entspricht 7 a, Ordinate 40 mal vergrößert.

weil hier kein Sauerstoffeffekt zu befürchten war (Fig. 5, 6, 7 a, 7 b, 8, 9 und 10). Mit Chromhydroxyd waren die Kurven vom Typus 8

[1]) Diese Präparate wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Götte hergestellt, und zwar in ähnlicher Weise wie die Chromhydroxyde (Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 307).

und 9 (von Präparaten, die, wie vorher erwähnt, eine sehr starke Affinität für Sauerstoff auch bei Zimmertemperatur besaßen) nur wiederholbar, solange keine Spur von Sauerstoff das Präparat erreichte. Beim Eisenhydroxyd waren solche Kurven ohne weiteres zu bekommen. Die Aktivitäten sind relativ zur Zimmertemperaturaktivität (1) in jeder Kurve aufgezeichnet. Die eingetragenen Zahlen geben das Emaniervermögen an.

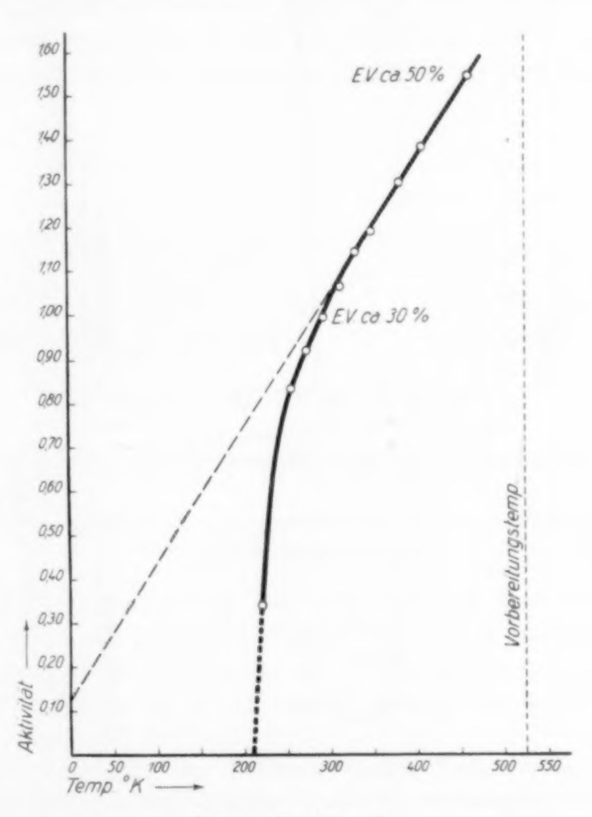


Fig. 8. Präparat 1.

Kurven 5, 8 und 9 zeigen unterhalb etwa 325° K (52° C) ein verstärktes Absinken der Aktivität. Dieser Effekt beruht auf der VAN DER WAALSschen Adsorption der Emanation. Bei einigen dieser Kurven wurde der Adsorptionseffekt zu tieferen Temperaturen weiter verfolgt (Fig. 8 und 9). Der hieraus abgelesene Kondensationspunkt

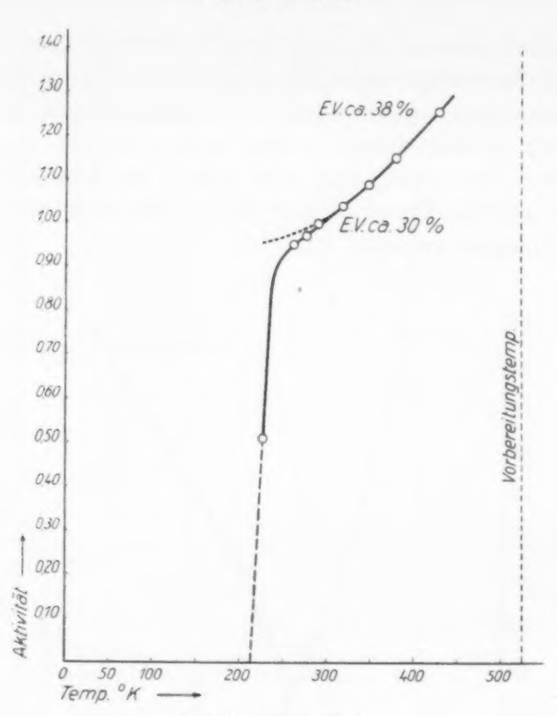


Fig. 9. Präparat 2.

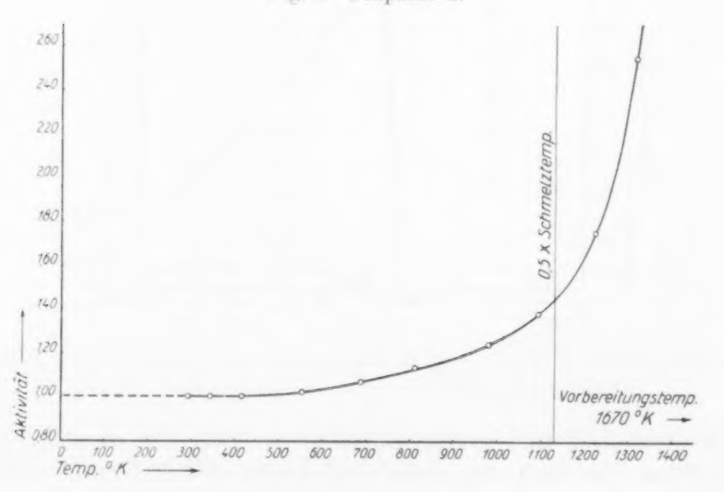


Fig. 10. Präparat 1.

Fig. 8, 9, 10. Ausgewählte Kurven von Funktionsschar (2) für Chromhydroxyd in reinstem Stickstoff.

ist etwa (210° K)[1]. Die Adsorption der Emanation läßt sich zwar bei Anwesenheit von Wasserdampf unterdrücken[2]. Dieser verursacht aber wieder weitere Störungen, so daß sich seine Anwendung nicht empfiehlt. Bei hocherhitzten oberflächenarmen Präparaten machte sich die Adsorption selbst bei Zimmertemperatur noch nicht bemerkbar.

Um die Bedeutung der Kurven vom Standpunkt der Strukturuntersuchungen klarer zu machen, kann man folgendes Bild zu Hilfe nehmen. Stellt man sich vor, daß sich die Emanation bis zum absoluten Nullpunkt wie ein ideales Gas verhielte und betrachtet man

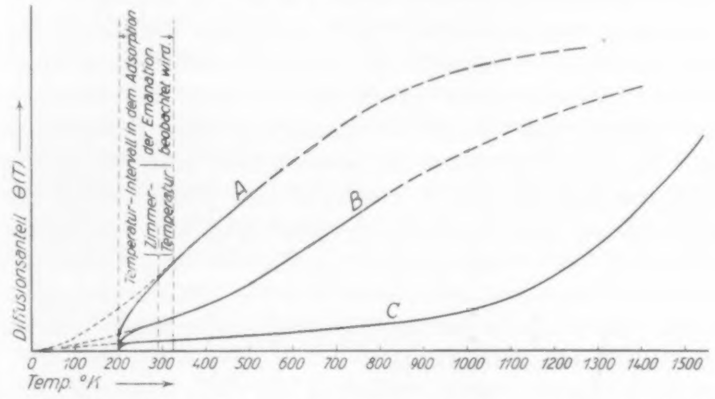


Fig. 11. Überblicksskizze. Die ausgezogenen Teile sind experimentell bestimmt; die gestrichelten extrapoliert.

nur den Diffusionsanteil $\Theta(T)$, so wird für diese Funktion im allgemeinen die in der gestrichelten Kurve A, Fig. 11 angegebene Gestalt zu vermuten sein, und zwar weil $\Theta(T)$ von der unteren Grenze $[\Theta(T=o)=O]$ einem oberen Grenzwert (Emaniervermögen $\leqslant 100\%$) zustreben muß.

Eine Erschwerung der Diffusion durch Veränderung des Präparates wird sich in einer Verflachung der Kurven ausprägen (Kurve B, Fig. 11 und Kurve C, Fig. 11). Da sich nun die Emanation nicht wie ein ideales Gas verhält, läßt sich experimentell nur ein Teil der Kurven verwirklichen. Dieser liegt, wie schon angegeben, zwischen 325° K und der Vorbereitungstemperatur des Präparates. Außer

[1]) Siehe Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations. Cambridge, University Press 1913. S. 373. [2]) O. Hahn und M. Biltz, Z. physik. Chem. **126** (1927) 323.

diesem Teil sind bei den untersuchten Substanzen weder der obere Grenzwert ($E_{T=\infty}$) noch der untere ($E_{T=0}$) im allgemeinen genau zu bestimmen (siehe Kurven 5, 6, 8 und 9). Bei Substanzen, bei denen der durch Diffusion herausgelangende Anteil der Emanation bis zu hohen Temperaturen zu vernachlässigen ist (Kurventypus C, Fig. 11; siehe auch Fig. 7a und b, Fig. 10), läßt sich eine Extrapolation auf den unteren Grenzwert mit einiger Genauigkeit durchführen. Dieser entspricht dem Emanationsanteil der durch Rückstoß aus dem Präparat herauskommt. Bei sehr großen Veränderungen des auf diesem Wege abgeschätzten Rückstoßanteils kann man Aussagen über die Oberflächenänderungen des Präparates machen[1]).

In den anderen Fällen lassen sich wenigstens qualitative Angaben machen, für die aber ebenfalls, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, sehr eingehende Versuche erforderlich sind. Insbesondere muß betont werden, daß die Erhitzungskurven vom Typus **3a** und **b** an und für sich betrachtet, zu falschen Schlüssen führen können. Beim Betrachten der Fig. 8 sieht man, daß jener Prozeß, der den scharfen Abfall des Emaniervermögens (Fig. **3a**) verursacht, nur scheinbar bei 440° C anfängt. In der Tat hat er mindestens schon 100° C früher eingesetzt, denn sonst wäre das Emaniervermögen nach Erreichen des Punktes bei 350° C, an dem die Kurve umzubiegen beginnt, noch weiterhin gestiegen.

Das Ansprechen der Emaniermethode auf Vorgänge im Gitter.

Im ersten Teil der Arbeit wurde noch nicht auf die interessanten Unregelmäßigkeiten eingegangen, die die Kurve 3b bei etwa 1300° C zeigt. Analoge Effekte sind in großer Zahl bei anderen Substanzen gefunden worden, die aber auf verschiedene Ursachen zurückgeführt worden sind. Bei der Betrachtung der Ergebnisse zeigte sich, daß die Effekte sich immer in dem Gebiet befinden, in dem nach TAMMANN der starke Anstieg der molekularen Beweglichkeit stattfindet[2]) (bei Temperaturen oberhalb etwa der halben Schmelztemperatur (in °K) für anorganische Substanzen).

KOLOWRAT[3]) untersuchte die Abhängigkeit der Emanationsabgabe von der Temperatur bei mit Radiumsalz versetztem Bariumchlorid und Bariumfluorid und fand in beiden Fällen eine große

[1]) M. HECKTER, loc. cit. [2]) G. TAMMANN und Q. A. NANSURI, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 119. G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 21.
[3]) L. KOLOWRAT, loc. cit.

Unregelmäßigkeit bei höheren Temperaturen, die er auf molekulare Umwandlungen zurückführte.

STRASSMANN[1]) fand, daß ein schnell abgeschrecktes Bariumglas beim Wiedererhitzen einen stark ausgeprägten Anstieg des Emaniervermögens mit anschließendem Abfall liefert. Eine langsam abgekühlte Probe zeigte keinen solchen Effekt. STRASSMANN führt ihn auf die bekannte Tatsache zurück, daß abgeschreckte Gläser anisotrope Eigenschaften besitzen und sich in einem inneren Spannungszustand befinden.

WERNER[2]) konnte durch Walzen von Barium—Zink-Legierungen bei Zimmertemperatur ein Präparat herstellen, das beim Erhitzen eine starke Unregelmäßigkeit des Emaniervermögens zeigte. Diese konnte durch vorheriges Tempern des Präparates verhindert werden. Er erklärte sie durch einen „Erholungsvorgang" des Gitters in einem engen Temperaturbereich, der durch eine starke Herabsetzung der Diffusionskonstante für Gasatome verursacht wird.

HAHN und SENFTNER[3]) haben den Effekt an Metallhydroxyden insbesondere an Eisen(III)hydroxyd beobachtet. Die Verhältnisse sind da weniger übersichtlich, und es wurde versucht, den Effekt durch Abgabe einer gewichtsmäßig nicht feststellbaren Wasserdampfmenge zu erklären. Die Ergebnisse dieser eingehenden Versuche sind sehr aufschlußreich. Der Effekt erscheint bei Temperaturen zwischen 800° und 1100° C, je früher, desto weniger ausgeprägt. GÖTTE[4]) konnte sogar Eisenhydroxyde herstellen, die anfänglich den Effekt kaum zeigten, bei denen dieser aber durch nachträgliche Behandlung mit Wasserdampf bei 600° C hervorgerufen werden konnte.

WERNER[5]) dehnte seine Versuche aus auf andere Metalle (Gold, Thallium, Nickel, Eisen, Molybdän) mit wesentlich demselben Ergebnis wie früher. Er fand, daß Vorbehandlung der Metalle mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen die Gestalt der Emaniervermögenskurven stark beeinflußte.

Auch bei Bariumoxalat fand SAGORTSCHEW[6]) eine Unregelmäßigkeit im Emaniervermögen bei höheren Temperaturen. Es gelang ihm die gewöhnlich herangezogenen Erklärungen (unwägbare Spuren Wasser oder andere Verunreinigungen oder ein plötzliches Zerplatzen

[1]) F. STRASSMANN, Naturwiss. **19** (1931) 502. [2]) O. WERNER, Z. Metallkde **26** (1934) 265. [3]) O. HAHN und V. SENFTNER, loc. cit. [4]) H. GÖTTE, loc. cit. [5]) O. WERNER, Z. Metallkde **27** (1935) 215. [6]) B. SAGORTSCHEW, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 298.

der Teilchen) auszuschließen und bemerkenswerte Vermutungen über den Grund der Erscheinungen aufzustellen. Danach sollten durch den Austritt des Kristallwassers Fehlstellen im Gitter verbleiben, die dann beim weiteren Erhitzen den Effekt irgendwie verursachen.

Weitere Beispiele finden sich bei Erdalkalicarbonaten[1]) und Aluminiumoxyd[2]). In allen erwähnten Beispielen liegen die Unregelmäßigkeiten im Emaniervermögen ungefähr im Gebiet erhöhter Molekularbeweglichkeit (nach TAMMANN, HEDVALL, JOST). Ein Teil dieser

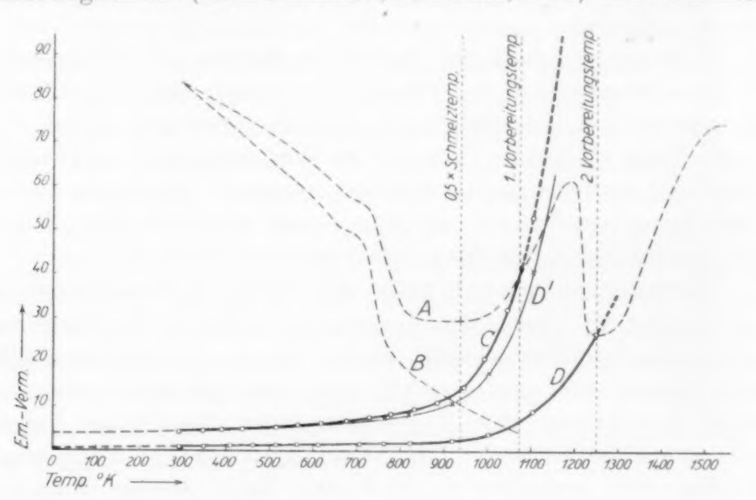


Fig. 12. Eisenhydroxyd. Kurve A: Gewöhnliche Erhitzungskurve. Kurve B: Emaniervermögen des Präparates bei Zimmertemperatur nach Vorerhitzung bei den eingetragenen Temperaturen. Kurve C: Emaniervermögen von Eisenhydroxyd nach Erhitzung auf 1075° K. Kurve D: Emaniervermögen von Eisenhydroxyd nach Erhitzung auf 1250° K. Kurve D': Kurve D mit viermal vergrößerter Ordinate.

Beispiele entspricht Umwandlungen des Gittertyps (Aragonit-Calcit[1])) (γ-Al_2O_3—α-Al_2O_3[2])) wie Röntgenaufnahmen zeigen. In den Fällen, wo keine Änderungen der Röntgenlinien auftreten, ist es naheliegend, den Effekt auf die Ausheilung von Fehlstellen zurückzuführen.

Von diesem Standpunkt ausgehend wurden Versuche mit Eisenhydroxyd angestellt, da bei Chromhydroxyd das Temperaturgebiet der TAMMANNschen Auflockerung experimentell ungünstig hoch liegt. Es wurden zwei von GÖTTE[3]) hergestellte Eisenhydroxyde ausgewählt, von denen das eine im Gegensatz zum anderen einen stark ausgeprägten

[1]) K. E. ZIMENS, loc. cit. [2]) R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 49. [3]) H. GÖTTE, loc. cit.

Effekt zeigte. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Fig. 12 graphisch dargestellt.

Kurve A zeigt das Verhalten des Eisenhydroxyds bei fortlaufender Erhitzung. Kurve B stellt die Emaniervermögen bei Zimmertemperatur nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen dar, gestattet also gewisse Aussagen über die Änderung der Teilchengröße durch das Erhitzen. Der Kurve C liegt ein schon vorbehandeltes Präparat zugrunde. Das Eisenhydroxyd war auf 1075° K (erste Vorbehandlungstemperatur) erhitzt worden, bis sich konstantes Emaniervermögen eingestellt hatte. Es ist wichtig zu bemerken, daß dieses konstante Emaniervermögen ohne vorheriges starkes Absinken bald eingestellt ist und praktisch erhalten bleibt; erst bei Annäherung an das Maximum der Kurve A erfolgt ein beschleunigter Abfall des Emaniervermögens auch bei isothermer Erhitzung. Kurve C gibt das Emaniervermögen dieses Präparates bei verschiedenen Temperaturen wieder. Kurve D entspricht Kurve C für das Präparat nach Vorbereitung auf eine höhere Temperatur 1250° K. Aus Kurve C ist ersichtlich, daß der Anstieg des Emaniervermögens früher anfängt als es nach Kurve A erscheint, wo die Erhöhung durch den Kristallisationsvorgang (Kurve B) verdeckt wird. Erst aus diesen Kurven geht nun zweifellos hervor, daß der zu dem Maximum führende Anstieg des Emaniervermögens die normale Erhöhung der thermischen Energie als Ursache hat. Der Abfall nach diesem Anstieg dagegen ist das Problem, das geklärt werden muß. Bei diesen hohen Temperaturen kommt praktisch alle Emanation durch Diffusion heraus. Das Emaniervermögen ist also nur von zwei Faktoren abhängig.

a) Von dem Bruchteil der Emanationsatome die ausreichende Energie besitzen, um ihre Plätze verlassen zu können. Dieser Bruchteil ist nach der kinetischen Theorie gleich $\int_{\zeta_0}^{\infty} f(\zeta) d\zeta$, wobei ζ_0 die Energie ist, die ein Atom besitzen muß, um durch das Gitter diffundieren zu können und $f(\zeta)$ die BOLTZMANNsche Verteilungsfunktion für die Temperatur T bedeutet.

b) Von der Weglänge, die die Atome zurücklegen müssen, um hinauszugelangen (Funktion der Teilchengröße).

Die Frage ist nun, ob der Abfall des Emaniervermögens beim Eisenhydroxyd auf Grund einer plötzlichen Erhöhung von ζ_0[1]) oder

[1]) O. WERNER, loc. cit.

durch eine Änderung der Teilchengröße erfolgt. Aus dem ersten Teil der Arbeit wurde ersichtlich, daß man bei hocherhitzten Präparaten den durch Rückstoß hinausgelangenden Anteil der Emanation ziemlich genau schätzen kann, und man dadurch ein gewisses Maß für die effektive Teilchengröße bekommt. Kurven C und D zeigen, daß der Abfall des Emaniervermögens mit starkem Zusammensintern des Präparates verknüpft ist, da eine Verkleinerung des Rückstoßanteiles auf den vierten Teil stattgefunden hat. Das andere Eisenhydroxyd dagegen, das zwischen 1000° K bis 1300° K beim Erhitzen fast keine entsprechende Unregelmäßigkeit aufwies, zeigte auch keine Verkleinerung des Rückstoßanteiles, also keine Vergrößerung der Teilchen.

Aus dem Verhalten der beiden Präparate ist nun zu schließen, daß der Abfall des Emaniervermögens nicht direkt durch Erhöhung von ζ_0 erfolgt, sondern durch das Zusammenlagern von Teilchen und Verlängerung des Diffusionsweges. Der steile Anstieg erfolgt bei Kurve D nur scheinbar bei einer höheren Temperatur als bei Kurve C, wie man leicht feststellen kann, wenn man die Ordinate von Kurve D entsprechend vergrößert (diese Vergrößerung gibt die Ordinate von Kurve D′ = viermal die Ordinate von Kurve D). Dadurch gleicht man in erster Annäherung die Unterschiede im Diffusionsweg bzw. in der Teilchengröße aus und kann erst dann die Zunahme der Emaniervermögen als Maß für die Beweglichkeit der Emanationsatome betrachten. Wie vorsichtig man in der Auswertung der mit der Emaniermethode erhaltenen Kurven sein muß, zeigen die Schlüsse von Fricke und Mumbrauer[1]), die bei Berylliumoxyd einen anomal frühen Anstieg des Emaniervermögens im Gegensatz zu Eisenoxyd vermuteten. Der scheinbar frühe Anstieg ist einfach auf den großen Unterschied zwischen den für die beiden Kurven verwendeten Maßstäben zurückzuführen (vgl. Kurven 7a und 7b).

Um den von Hahn und Senftner beim Eisenhydroxyd beobachteten Effekt zu erklären, genügt also schon die Annahme, daß eine Änderung der Teilchengröße stattfindet; ein sicherer Anhalt, daß auch eine Vergrößerung von (ζ_0) (Ausheilungsprozeß) stattfindet, der aus größeren Unterschieden zwischen Kurve C und Kurve D′ hervorgehen würde, findet sich nicht. Die plötzliche Teil-

[1]) R. Mumbrauer und R. Fricke, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 1.

chenvergrößerung wird aber wahrscheinlich[1])[2]) durch einen Gitterumbauprozeß ausgelöst.

Die erhaltenen Ergebnisse können zusammenfassend folgendermaßen erklärt werden. Im allgemeinen befinden sich Präparate nach der Herstellung nicht im energieärmsten stabilen Zustand, sondern sind durch unvollständige deformierte Gitter ausgezeichnet. Da beim Erhitzen der Bruchteil der Atome, die die Mindestenergie zum Platzwechsel besitzen, vergrößert wird, wächst auch die Tendenz zur Ausheilung des Gitters. Die Emaniermethode zeigt, daß die Beweglichkeit der Gitterbausteine in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tammann in der Gegend des halben absoluten Schmelzpunktes (bei anorganischen Substanzen) sehr stark zunimmt (Kurve 7a und 10). Gerade in diesem Gebiet ist die Ausheilung des Gitters und sind auch Umwandlungen zu erwarten. Ferner ist zu vermuten, daß bei der erhöhten Beweglichkeit der Bausteine bei höheren Temperaturen Fehlstellen nicht nur verschwinden, sondern auch durch Eindringen von fremden Atomen (z. B. bei Behandlung mit Wasserdampf, Wasserstoff oder bei Reaktion im festen Zustand) erzeugt werden können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Wert der Emaniermethode von der zu untersuchenden Substanz abhängt. So liegen die Verhältnisse bei amorphen Oxydhydraten viel komplizierter als bei kristallisierten Salzen und bei Metallen. Wertvoll dürfte die Methode zur Charakterisierung der Einzelkomponenten bei Reaktionen im festen Zustand sein. So gestattet sie Angaben über den Temperaturbeginn des Platzwechsels und gewisse Aussagen über Änderungen der Teilchengröße. Bei der Aufklärung der engen Beziehungen, die zwischen diesen Größen und dem chemischen Verhalten bei den Reaktionen bestehen[3]), dürfte sie durchaus von Nutzen sein.

Herrn Prof. Hahn möchte ich für die mir gewährte Gastfreundschaft in seinem Institut und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Besonderen Dank möchte ich auch Herrn Dr. Starke für seine dauernde Hilfsbereitschaft aussprechen.

[1]) K. E. Zimens, loc. cit., S. 252; S. Flügge und K. E. Zimens, Z. physik. Chem. **42** (1939) 179. [2]) W. Borchert, Z. Kristallogr. **93** (1936) 28. [3]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. J. A. Barth, Leipzig 1938.

Über strukturelle Veränderungen von entwässertem Bariumchlorid beim weiteren Erhitzen.

Von

Clara Lieber.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 39.)

Verschieden vorbehandelte wasserfreie Bariumchloridpräparate werden erhitzt und die dabei auftretenden Erscheinungen nach der „Emaniermethode" untersucht. Die Kurven für die Emanationsabgabe mit steigender Temperatur zeigen Diskontinuitäten, nämlich bei etwa 300° C, bei etwa 540° C und kurz unterhalb des Schmelzpunktes bei über 900° C. Eine bisher unbekannte Strukturänderung des Kristallgitters, die aber nicht weiter definiert werden konnte, scheint die Erscheinung bei etwa 300° C zu bedingen. Das sehr ausgeprägte Maximum mit darauffolgendem Absinken des Emaniervermögens bei etwa 540° C beruht zweifellos auf einer Ausheilung des Gitters und damit verbundener Teilchenvergrößerung bei dieser Temperatur. Die scharfe Spitze bei etwa 925° bringt die bekannte reversible Umwandlung von α in β-Bariumchlorid zum Ausdruck.

Im Zusammenhang mit einer Arbeit über die Entwässerung von Hydraten der Bariumhalogenide mittels der von O. Hahn eingeführten Emaniermethode, schien es von Interesse das Verhalten solcher Substanzen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nach derselben Methode zu untersuchen.

Schon L. Kolowrat[1]) machte derartige Versuche, und zwar meistens mit vorher geschmolzenen, abgekühlten, radiumhaltigen Bariumchloriden. Da er aber zur Messung die langlebige Radiumemanation benutzte, mußte er bei den gewünschten Temperaturen die Emanation sich mehrere Stunden ansammeln lassen und sie dann zum Meßapparat ableiten, wo sie nach 3 bis 4 Stunden zur Messung kam. Um das Verhalten der Präparate bei fortschreitender Erhitzung zu beobachten, war die Verwendung des Radiumisotops *ThX* mit seiner kurzlebigen Emanation, dem Thoron, vorzuziehen. Außerdem werden wir sehen, daß das Vorerhitzen bis auf den Schmelzpunkt wichtige Erscheinungen unterdrückt.

$BaCl_2 2H_2O$ zur Analyse wurde gemeinsam mit *ThX* ausgefällt, wie in einer früheren Arbeit[2]) beschrieben worden ist, und die feinen

[1]) L. Kolowrat, Le Radium **4** (1907) 319; **6** (1909) 321. [2]) C. Lieber, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 153.

Kristalle durchschnittlich 2 bis 3 Stunden im Trockenschrank bei 140° bis 150° entwässert. Dies genügte, um die zwei Moleküle Wasser auszutreiben. Dann wurde das wasserfreie Salz im Mörser fein gepulvert und bis zur Verwendung über konzentrierte Schwefelsäure aufbewahrt. Das Erhitzen geschah in einem ausgeglühten unglasierten

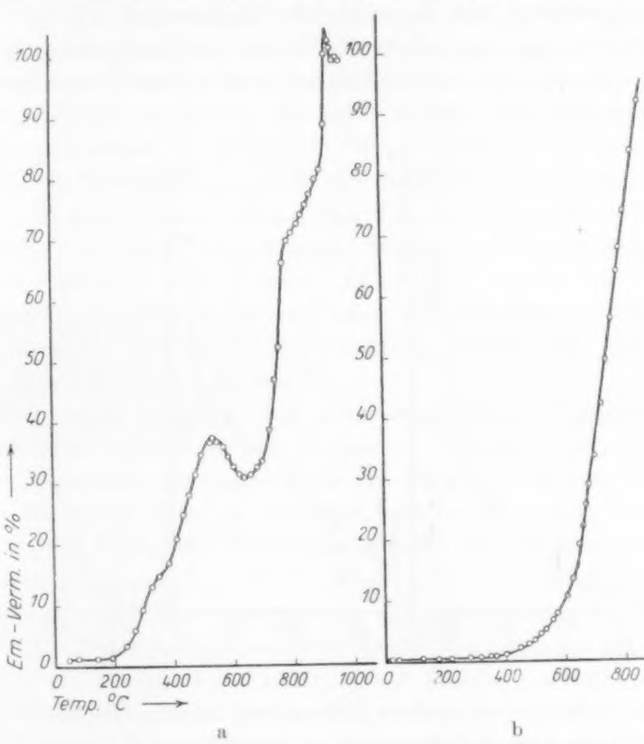


Fig. 1. Erhitzungskurven für entwässertes Bariumchlorid.
a) Das Bariumchlorid war bei 150° entwässert. — b) Das Bariumchlorid war nach der Entwässerung auf 880° erhitzt worden.

Porzellanschiffchen in einem mittels Magnesiumperchlorat getrockneten Stickstoffstrom. Der das Thoron mitführende Stickstoff wurde in der üblichen Elektroskopanordnung gemessen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug 10°/Minute.

Die Fig. 1a gibt den Kurvenverlauf für ein frisch entwässertes Bariumchlorid bei fortlaufender Erhitzung. In dem ersten Anstieg zeigt sich um 325° C eine gewisse Inflexion. Sie ist zwar nicht sehr ausgeprägt, war bei den vielen vorgenommenen Versuchen aber immer

vorhanden. Dann folgt ein Maximum bei etwa 540° C, ein Abfall zu einem Minimum bei 650° C oder etwas höher, danach ein sehr steiler Anstieg ab 700° C, der kurz unter 800° C weniger steil wird, und schließlich, bei etwa 925° C, eine letzte scharfe Spitze.

Erhitzt man dagegen ein Präparat, das vorher auf hohe Temperatur vorerhitzt und dann trocken aufbewahrt wurde, so liegen die Anfangsemanierwerte sehr viel tiefer, der Anstieg setzt später ein und die Diskontinuitäten der Kurve zwischen 350° C und 700° C sind verschwunden (Abb. 1b).

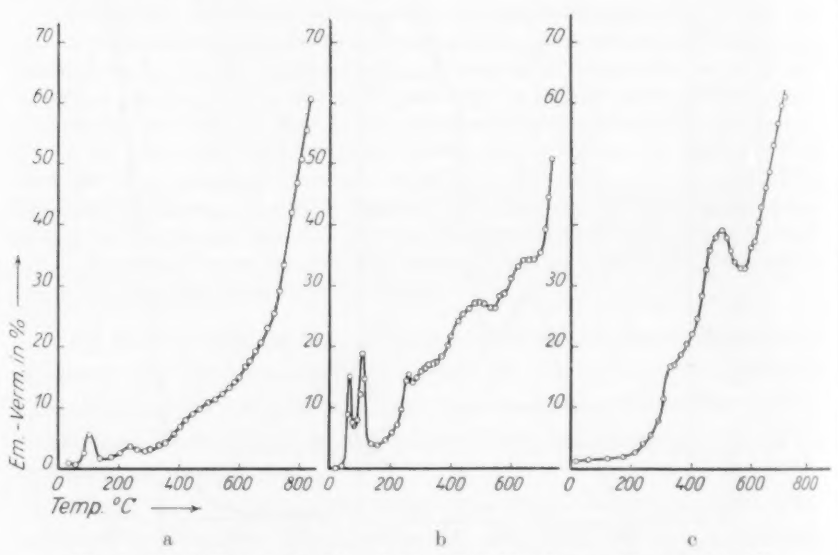


Fig. 2. Einfluß von feuchter Luft auf 800° erhitztes Bariumchlorid.
a) Erhitzungskurve nach 3stündigem Stehen über 44%iger Schwefelsäure.
b) Erhitzungskurve nach 2tägigem Stehen über 44%iger Schwefelsäure.
c) Erhitzungskurve nach 3tägigem Stehen über 44%iger Schwefelsäure und nachträglicher vorsichtiger Entwässerung.

Läßt man ein hocherhitztes Präparat in feuchter Atmosphäre stehen, dann zieht es wieder Wasser an[2]). Erhitzt man ein derart behandeltes Präparat erneut, dann erhält man verschiedene Kurven der verschiedenen Bewässerungsdauer entsprechend. Bei Fig. 2a hatte das erhitzte Präparat 3 Stunden im Exsiccator über 44%iger Schwefelsäure gestanden. Die Spitze bei 100° beruht auf der Abgabe

[2]) T. W. Richards, Z. anorg. allg. Chem. **6** (1894) 90.

des angezogenen Wassers. Die schon oben erwähnte Diskontinuität in der Kurve bei etwa 300° zeigt sich etwas früher und ist ausgeprägter als bei den Präparaten, die ihr Kristallwasser bei mehrstündigem Trocknen auf etwa 150° C verloren haben. Dagegen ist das spätere Maximum bei 500° C nur angedeutet. Die Emaniervermögen in diesem Teil der Kurve liegen viel tiefer als bei nicht hocherhitzten Präparaten, ein Zeichen, daß die Kristalle zum größten Teil noch nicht wiederbewässert waren. Je länger man aber bewässert, desto mehr nähert sich die Kurve der eines frischen Präparates, und die Emaniervermögenswerte steigen im Zusammenhang mit der poröseren Struktur der Kristalle, aus denen das Kristallwasser gerade entfernt wurde. Die zwei ersten Spitzen von Fig. 2b (Präparat 2 Tage bewässert über 44%iger Schwefelsäure) zeigen deutlich die Abgabe des ersten und zweiten Mols Wasser. Bei Fig. 2c wurde das Präparat nach dreitägigem Stehen über 44%iger Schwefelsäure, zunächst bei 80° C entwässert und hinterher fortlaufend erhitzt. Die Kurve gibt wieder genau die Merkmale der Fig. 1a.

Erhitzt man isotherm bei einer bestimmten Temperatur ein Präparat, das bisher nur bei niedrigeren Temperaturen behandelt worden ist, so sinkt im allgemeinen das Emaniervermögen zuerst ab und die Isotherme erreicht erst nach einiger Zeit einen konstanten Endwert. Fig. 3 zeigt die End-Emanierwerte von Präparaten bei verschiedenen Temperaturen, die so lange isotherm erhitzt waren, bis ein konstantes Emaniervermögen für die Temperatur erreicht war. Bei niedrigen Temperaturen wird der Endwert schnell (im allgemeinen nach 15 bis 20 Minuten) und ohne starkes Absinken erreicht, dagegen in der Nähe des Maximums bei 500° fällt das Emaniervermögen nicht nur sehr stark ab, sondern es erreicht auch nach mehrstündigem Erhitzen noch keinen konstanten Endwert. Bei der Kurve für frisches Bariumchlorid (Fig. 3a) fehlt deshalb ein Teil der Kurve zwischen 400° und 600°. Erst oberhalb dieses Gebietes, also oberhalb etwa 600° C, stellt sich der Endwert wieder schnell ein. Die isothermen Werte eines vorerhitzten Präparates (Fig. 3b) (Präparat auf 830° C in trockenem Stickstoffstrom 2 Stunden erhitzt und hinterher nicht an die Luft gebracht) werden dagegen fast sofort erreicht. Es ist auffallend (Fig. 3a und 3b), daß frische und hocherhitzte Präparate bei niedrigen Temperaturen sehr verschieden, oberhalb 600° aber fast gleich stark emanieren. Es läßt sich daraus schließen, daß die irreversible Veränderung der Präparate schon bei 600° beendet ist.

Effekte, die dem in Fig. 1a mitgeteilten analog sind, also zu dem Abfallen von einem Maximum bei 540° C wurden bei Emanierkurven öfter bemerkt. L. COOK[1]) hat eine wohl allgemein gültige Erklärung für solche irreversiblen Unregelmäßigkeiten gegeben, die auch in unserem Fall richtig zu sein scheint. Beim Erhitzen nimmt die Beweglichkeit der Gitterbausteine zu und die Emanationsatome können leichter herausdiffundieren. Der Anstieg zum Maximum des Emaniervermögens (das bei höheren Temperaturen zum größten Teil durch

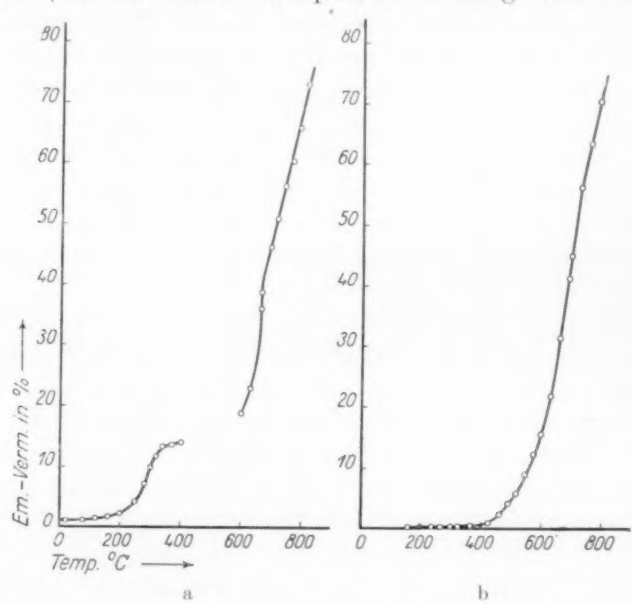


Fig. 3. Anstiegskurven bei isothermen stufenweisen Erhitzen.
a) Nach Entwässerung bei 150°. — b) Nach Vorerhitzung auf 830°.

Diffusion verursacht wird) ist daher durch normale Erhöhung der thermischen Energie zu erklären. In diesem Temperaturgebiet (in der Gegend des halben absoluten Schmelzpunktes [TAMMANN]) ist aber die Gitterausheilung durch die erhöhte Beweglichkeit der Bausteine ermöglicht, die dabei auch gleichzeitig zu größeren Kriställchen zusammenwachsen. Das Absinken des Emaniervermögens ist nunmehr eine Folge des längeren Weges, den die Teilchen machen müssen, um aus den jetzt größeren Kriställchen heraus zu diffundieren. Es ist durchaus zu erwarten, daß eine Substanz, die als Hydrat ge-

[1]) L. COOK, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 221.

fällt war und aus der zwei Moleküle Kristallwasser fast explosionsartig herausgetrieben wurden (siehe frühere Arbeit über Entwässerung bei hohen Temperaturen[1])) viele Fehlstellen und Unregelmäßigkeiten im Gitter besitzt. Der Anstieg des Emaniervermögens fängt deshalb bei frisch hergestellten Präparaten schon unterhalb des halben absoluten Schmelzpunktes an. Das Emaniervermögen wächst dann rascher, und erst über dieser Temperatur (oberhalb 400° C) deutet das langsame Erreichen eines Endwertes an, daß die Beweglichkeit der Bausteine nunmehr genügend groß ist, um eine gründliche Ausheilung des Gitters hervorzurufen. Daß nach Erhitzen über 500° C die Substanz einen kompakteren Gitterbau aufweist, läßt sich schon durch das viel kleinere Emaniervermögen von hocherhitzten Präparaten bei allen Temperaturen unterhalb der des Umkippens (etwa 540° C) folgern.

Es ist bekannt, daß sogenanntes wasserfreies Bariumchlorid merkliche Mengen von Wasser enthält. In einer sorgfältigen Arbeit zeigte aber T. W. Richards[2]), daß es oberhalb 400° C bei weiterem Erhitzen, wenn überhaupt, dann nur noch äußerst geringe Mengen von Wasser abgibt. Versuche, die ich mit zwischen 120° und 130° entwässerten Präparaten machte, zeigten nach Erhitzen auf 600° C zwar verschiedene Gewichtsverluste, je nach Erhitzungstemperatur und -dauer, wiesen aber keine wesentlichen Unterschiede im Kurvenverlauf auf. Die geringen Mengen von Wasser sind also nicht verantwortlich für den Kurvenverlauf.

Für die Diskontinuität der Kurve bei ungefähr 300° muß eine andere Erklärung gesucht werden als für das Maximum bei 540° C. Das Emaniervermögen von hocherhitzten Präparaten ist sehr klein bei dieser Temperatur. Zeichnet man aber die Kurve in einem größeren Maßstab auf, dann zeigt es sich, daß die Unstetigkeit in dem Anstieg der Kurve bei etwa 300° C noch vorhanden ist. Fig. 4a entspricht einem Präparat, das auf 610° C in trockenem Stickstoffstrom erhitzt, abgekühlt und aufs neue erhitzt worden ist. Wie Fig. 3, gibt Fig. 4 die End-Emanierwerte, die bei isothermem Erhitzen bei jedem Punkt erreicht werden, nicht die Werte bei fortlaufender Erhitzung. Der Maßstab der Ordinate (Emaniervermögen) ist auf das Fünffache, der der Abszisse (Temperatur) auf das Doppelte vergrößert, und eine Diskontinuität in dem Anstieg der Kurve zwischen 250° C und 350° C zeigt sich deutlich (Fig. 4a). Daß diese Erscheinung aber nur teilweise reversibel ist, zeigt sich dadurch, daß beim Erhitzen auf noch höhere

[1]) C. Lieber, loc. cit. [2]) T. W. Richards, loc. cit.

Temperatur der Effekt immer weniger ausgeprägt wird (Fig. 4b, Präparat 3 Stunden bei 740° erhitzt und in trockenem Stickstoffstrom abgekühlt), aber selbst nach dreistündigem Erhitzen im trockenen Stickstoffstrom auf 820° C ist er noch deutlich zu erkennen (Fig. 4c).

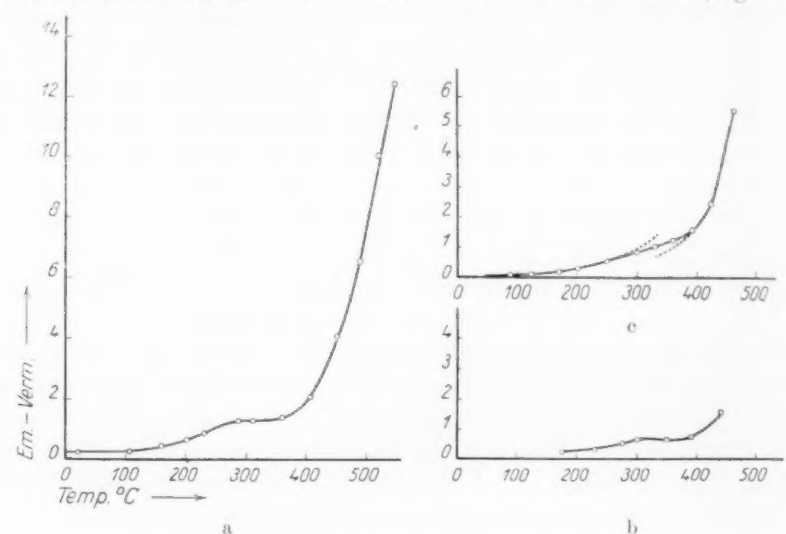


Fig. 4. Allmähliche Irreversibilität der Inflexion.

a) Noch deutliche Inflexion nach einmaligem Erhitzen auf 610°. — b) Weniger starke Inflexion nach 3stündigem Erhitzen auf 740°. — c) Noch gerade nachweisbare Inflexion nach 3stündigem Erhitzen auf 810°.

Debye-Scherrer-Aufnahmen von Bariumchlorid zeigten, daß das Diagramm für das unterhalb 250° entwässerte Anhydrid (Fig. 5a) verschieden ist von dem eines über 370° C erhitzten Präparates

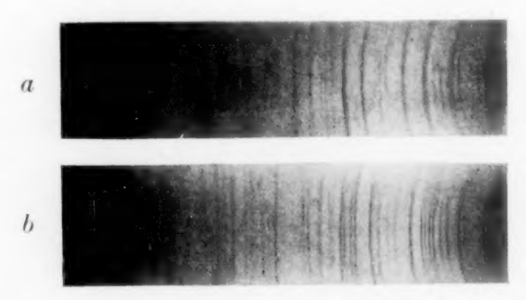


Fig. 5. Pulveraufnahme von entwässertem Bariumchlorid.
a) Auf 250° erhitzt. — b) Auf 370° erhitzt.

(Fig. 5b). Einige Linien sind gleichzeitig in beiden Diagrammen vorhanden, dagegen sind manche, die bei dem unterhalb 250° C entwässerten Präparat recht stark waren, im Diagramm des höher erhitzten Präparates verschwunden; dafür sind neue Linien zu sehen. (Da das Bariumchlorid bei feinem Zerreiben erhebliche Mengen Wasser anzieht, wurde die Substanz zunächst bei der gewünschten Temperatur entwässert, dann das Markröhrchen mit dem Pulver gestopft und das noch offene Röhrchen in einer Trockenpistole mit Phosphorpentoxyd im Hochvakuum langsam auf 110° C gebracht, um das etwa angesetzte Wasser wegzutreiben.) Über 370° C erhitzte Substanzen gaben alle dieselben Linien, nur mit gewissen Änderungen in der Schärfe, der weiteren Teilchenvergrößerung bei höheren Temperaturen entsprechend. Da die Umwandlung bei etwa 300° C wie aus Fig. 4a hervorgeht, teilweise reversibel ist, ist es nicht ganz verständlich, daß Präparate, die über 350° C erhitzt und dann abgekühlt waren, bei Zimmertemperatur im Diagramm die Linien des hocherhitzten Präparates zeigen. Trotzdem hängt die Inflexion der Kurve bei 280° bis 350° C wohl mit dieser beobachteten Änderung der Kristallstruktur zusammen[1]). Es ist auch anzunehmen, daß, falls Wasser noch in merklichen Mengen in der Substanz vorhanden ist, es bei einem solchen Gitterumbau abgegeben wird. Aus den Kurven der Fig. 2b und 2c kann man erkennen, daß bei einem Präparat, das einen kleinen Teil seines Kristallwassers noch enthält, die Unregelmäßigkeit mehr spitzenartig ausgeprägt ist, als bei einem getrockneten Präparat.

Diese Erscheinung ist noch auffallender beim Bariumbromid, das im übrigen einen Kurvenverlauf ganz ähnlich dem des Chlorids zeigt, nur das die Diskontinuitäten bei etwas niedrigeren Temperaturen erscheinen, dem niedrigeren Schmelzpunkt entsprechend. Das Bariumbromid ist erheblich stärker hygroskopisch als Bariumchlorid; und ein Präparat, das z. B. 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 170° C getrocknet wurde, zeigt, daß merkbare Spuren Wasser schon in der kurzen Zeit des Überführens vom Trockenschrank zum Meßofen angezogen werden (erste Spitze, Fig. 6a). Wird ein Präparat, das bis zu 750° C erhitzt wurde, einige Stunden lang an der gewöhnlichen

[1]) Es erscheint möglich, daß beim Abkühlen von über 350° erhitzten Präparaten nur ein Teil der Atome, vielleicht die am äußeren Rand der Kriställchen, Zeit haben, sich umzustellen zu der Kristallstruktur für tiefere Temperaturen; die anderen sind beim schnellen Abkühlen im Gitterbau der hocherhitzten Substanz eingefroren.

Luft gelassen und dann noch einmal erhitzt ohne vorher aufs neue entwässert zu werden, dann zeigt die fortlaufende Erhitzungskurve Abgabe des angezogenen Wassers in drei steilen Spitzen, erst die zwei Mole Hydratwasser und dann noch bedeutende Reste bei der oben erwähnten Umwandlungstemperatur von etwa 300° C (Fig. 6b). Es scheint also, als ob die Abgabe der Reste noch vorhandenen Wassers ein Effekt dieser Umwandlung ist.

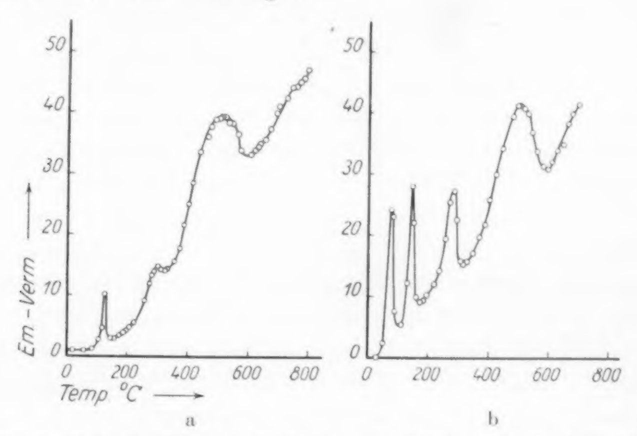


Fig. 6. Schnelle Wasseraufnahme von erhitztem Bariumbromid.
a) Erhitzungskurve nach dem Trocknen auf 170° und sofortiger Messung.
b) Erhitzungskurve eines auf 700° erhitzten Präparates, das einige Stunden an gewöhnlicher Luft gestanden hatte.

Eine noch unerklärte Diskontinuität bei Bariumchlorid ist die Richtungsänderung bei etwa 700° (sie Fig. 3a). In den Kurven mit fortlaufender Erhitzung zeigt sie sich bei etwa 800° C, ist aber wohl verschoben durch die rasche Erhitzungsgeschwindigkeit. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Präparaten die über 800° C erhitzt wurden, zeigen dasselbe Diagramm wie alle Präparate, die über 370° C erhitzt wurden, nur sind alle Linien von Präparaten, die über 700° C erhitzt wurden, trotz längeren Verreibens im Mörser, in punktförmige Reflexe aufgelöst, ein Zeichen für das Vorhandensein größerer Kriställchen.

Die letzte scharfe Spitze bei etwa 925° C hängt mit der bekannten reversiblen Umwandlung von α- in β-Bariumchlorid bei 922° C bis 930° C kurz unterhalb des Schmelzpunktes (955° C) zusammen.

Herrn Prof. O. Hahn danke ich herzlich für die Anregung und freundliche Unterstützung der Arbeit.

Strukturelemente amorpher Eisenhydroxyde[1]).

Von

H. W. Kohlschütter und **E. Kalippke.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 39.)

Aus Lösungen des neutralen Eisennitrates $Fe(NO_3)_3$ lassen sich durch Zusatz bis zu $^2/_3$ der dem Eisengehalt äquivalenten Ammoniakmenge Lösungen basischer Eisennitrate herstellen. Diese Lösungen unterscheiden sich von den Lösungen des neutralen Salzes deutlich durch die Lichtdurchlässigkeit, die Alterungsgeschwindigkeit, die Strömungsdoppelbrechung und die Reaktionsweise mit Salpetersäure. Einzelne der für diese Eigenschaften verantwortlichen (im Bereich molekularer und kolloider Dimensionen liegenden) Strukturelemente der gelösten Stoffe bleiben erhalten, wenn durch Zusatz der noch fehlenden Ammoniakmenge der gesamte Eisengehalt der Lösungen als Eisenhydroxyd ausgeschieden wird. Bei dieser Fällung werden Strukturelemente der gelösten Eisenverbindungen zu Strukturelementen der amorphen Eisenhydroxydniederschläge. Der Einfluß der gelösten Stoffe reicht über die Hydroxydfällung hinaus; er ist auch noch bei der Entwässerung der Hydroxyde zu erkennen.

1. Veranlassung der Versuche.

Bei der Aufklärung des Aufbaues amorpher fester Stoffe behalten neben physikalischen Methoden chemische Methoden ihre Bedeutung. D. h. es müssen die Reaktionen verfolgt werden, welche zu den Stoffen führen und welche sich an den gebildeten Stoffen weiter abspielen. Beides ist für Eisen(III)-Hydroxyde reichlich geschehen. Besonders viele Untersuchungen bezogen sich bisher auf die Reaktionsweisen von solchen Eisenhydroxydpräparaten, welche nach empirisch festgelegten Normen hergestellt worden waren. Bei den etwas weniger zahlreichen Untersuchungen über die Bildungsweisen von Eisenhydroxyden spielte zunächst die Vorstellung eine hervorragende Rolle, daß die Eigenschaften der Hydroxydpräparate im wesentlichen durch das Verhältnis von „Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit"[2]) bei der Fällung bestimmt würden. Es war jedoch nicht immer sicher, ob man wirklich bei dem eingehaltenen Wechsel der Fällungsbedingungen Faktoren wie die sogenannte Häufungsgeschwindigkeit genügend änderte und damit die angebliche Konkurrenz zwischen dem Häufungsvorgang in der Lösung und dem

[1]) D 87. [2]) F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1717.

Ordnungsvorgang im festen Stoff beeinflußte. Der ausgesprochenste Versuch, für die Herstellung von Eisenhydroxyden chemisch übersichtliche und vor allem systematisch regulierbare Reaktionen zu benutzen, wurde durch die langsame Hydrolyse von Ferriäthylat in alkoholischer Lösung verwirklicht[1]).

In wässerigen Systemen, deren praktische Bedeutung überwiegt, hat die Verfolgung der stufenweisen Hydrolyse von Eisenperchlorat[2]) Anhaltspunkte für den Aufbau des bei der vollständigen Hydrolyse des Eisensalzes entstehenden Hydroxyds gegeben:

$$\begin{aligned} Fe(ClO_4)_3 + OH^- &\rightarrow Fe(ClO_4)_2(OH) + ClO_4^- \\ Fe(ClO_4)_2(OH) + OH^- &\rightarrow Fe(ClO_4)(OH)_2 + ClO_4^- \\ Fe(ClO_4)(OH)_2 + OH^- &\rightarrow Fe(OH)_3 + ClO_4^-. \end{aligned} \qquad (1)$$

Im Zusammenhang damit wurde ausgesprochen, daß Untersuchungen über die Molekülgröße der Hydrolysenprodukte in der Lösung unmittelbar vor dem p_H-Gebiet der Fällung „sicher Schlüsse" auf die Struktur der Niederschläge (Gele) zuließen[3]). Eine solche Auffassung ist schon für sehr verschiedenartige Systeme benutzt worden. Sie ist grundsätzlich wichtig. Wenn wirklich Schlüsse vom Zustand einer Eisensalzlösung unmittelbar vor der Ausscheidung des Hydroxyds auf den Aufbau des Hydroxydniederschlages möglich sind, dann können viele Versuche zur Strukturbestimmung des amorphen Niederschlages in das Gebiet der Lösungen verlegt werden, wo sich mehr Möglichkeiten zur Bestimmung von Teilchengrößen, -formen und -strukturen bieten. Doch müssen auch am Beispiel des Eisenhydroxyds die praktischen Voraussetzungen für die Anwendung dieser Auffassung noch eingehender als bisher geprüft werden.

Wir untersuchten in dem System Eisennitrat—Wasser—Ammoniak die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Lösungen unmittelbar vor der Eisenhydroxydfällung einerseits und den Eigenschaften der frisch gefällten Eisenhydroxydniederschläge andererseits.

2. Die verschiedenen Fällungsarten für Eisenhydroxyd.

Tabelle 1 gibt eine schematische Übersicht über vier verschiedene Möglichkeiten der Eisenhydroxydfällung. Diese vier Fällungsarten

[1]) P. A. Thiessen und O. Koerner, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 115.
[2]) G. Jander und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 1, besonders S. 23.
[3]) R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Handbuch d. allgemeinen Chemie, Leipzig 1937) S. 344.

überlagern sich bei der präparativen Herstellung von Eisenhydroxyd häufig unbeabsichtigt. Sie lassen sich jedoch nicht nur begrifflich, sondern auch praktisch auseinanderhalten.

Tabelle 1.

Feste Stoffe	Vorgänge in der Lösung	Feste Stoffe
1. $[Fe_2(SO_4)_3] \rightarrow 2[Fe(OH)_3]$	$\leftarrow OH^-$	
2a. $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O] \rightarrow$	$Fe^{3+} + 3\,NO_3^-$ $Fe^{3+} + 3\,\mathbf{OH^-} \rightarrow$	$Fe(\mathbf{OH})_3$
2b. $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O] \rightarrow$	$Fe^{3+} + 3\,NO_3^-$ $Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)^{2+}$ $Fe(OH)^{2+} + 2\,\mathbf{OH^-} \rightarrow$	$Fe(OH)(\mathbf{OH})_2$
2c. $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O] \rightarrow$	$Fe^{3+} + 3\,NO_3^-$ $Fe^{3+} + 2\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_2^+$ $Fe(OH)_2^+ + \mathbf{OH^-} \rightarrow$	$Fe(OH)_2(\mathbf{OH})$

Reaktion 1: Werden feste Eisensalze, die eine geringe Lösungsgeschwindigkeit besitzen, in Laugen eingetragen, dann treffen die OH^--Ionen an der Oberfläche des Salzes auf die Fe^{3+}-Ionen. Das Hydroxyd entsteht in schmalen Grenzflächenzonen. Hier bildet es ein starres zusammenhängendes Hydroxydgerüst von großer Durchlässigkeit für die bei der Reaktion beteiligten löslichen Stoffe. Am elegantesten lassen sich derartige topochemischen Umsetzungen mit wasserfreiem Eisen(III)-Sulfat ausführen. Der Verlauf der Umsetzung und die Eigenschaften des Umsetzungsproduktes sind früher ausführlich beschrieben worden[1]). Bei der Umsetzung fester aber ziemlich rasch löslicher Eisensalze (Eisenalaun) in Laugen liegen Übergänge zwischen der Hydroxydfällung in Grenzflächenzonen und im freien Lösungsraum vor. Reaktion 1 hat im Rahmen dieser Untersuchung keine Bedeutung.

Reaktion 2: Werden feste Eisensalze zuerst vollständig aufgelöst und ausschließlich im freien Lösungsraum mit Lauge umgesetzt, dann kann durch raschen Zusatz der dem Eisengehalt der

[1]) H. W. Kohlschütter, L. Sprenger und H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 189. H. W. Kohlschütter und H. Siecke, Z. Elektrochem. **39** (1933) 617; **41** (1935) 851. H. W. Kohlschütter und H. Nitschmann, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 45. H. W. Kohlschütter und Fr. Spiess, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 165. H. W. Kohlschütter und H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 232.

Lösung äquivalenten Laugenmenge eine unmittelbare Fällung von Hydroxyd stattfinden (Reaktion 2a). Bei langsamem, stufenweisem Zusatz der Lauge können sich zunächst lösliche basische Salze bilden. Aus diesen entsteht dann nach dem Zusatz der restlichen Lauge das Hydroxyd. Durch Reaktion 2b wird derjenige Fall dargestellt, in welchem zuerst $^1/_3$ der dem Eisengehalt der Lösung äquivalenten Laugenmenge zugesetzt wird. Diese Lösung kann kurz als „$^1/_3$-basische" Lösung bezeichnet werden. Bei raschem Zusatz der restlichen $^2/_3$ der Lauge scheidet sich auch hier Hydroxyd aus. Reaktion 2c bezieht sich auf den analogen Fall der Hydroxydausscheidung aus einer „$^2/_3$-basischen" Lösung. Hier werden zuerst $^2/_3$ der dem Eisengehalt der Lösung äquivalenten Laugenmenge so langsam zugesetzt, daß sich ohne dauernde Niederschlagsbildung lösliche basische Salze bilden können. Beim Zusatz des letzten Drittels der Lauge entsteht wieder Hydroxyd. Die drei Hydroxyde 2a, 2b und 2c sind ihrer Entstehung entsprechend verschieden formuliert; die Zahl der fettgedruckten *OH*-Gruppen gibt an, welcher Anteil der dem Eisengehalt der Lösung äquivalenten Lauge rasch zugesetzt wurde und damit sofortige Bildung des Hydroxydniederschlages bewirkte. Bei der Formulierung der gelösten Stoffe sind nur die Mengenverhältnisse $Fe:OH$ berücksichtigt; Kondensationsreaktionen sind nicht miteinbezogen. G. Jander und A. Winkel haben für die speziellen Verhältnisse in dem System Eisenperchlorat – Lauge – Natriumperchlorat gezeigt, daß mit zunehmenden p_H-Werten, d. h. mit zunehmender Basizität der Eisensalzlösungen zunehmend größere Teilchen entstehen[1]). Die Ursache dieser Teilchenvergrößerung ist auf Grund aller Erfahrungen an amphoteren Hydroxyden auch hier in der Wirkung von Kondensationsreaktionen nach dem Schema

$$=FeO\boxed{H\quad HO}Fe= \longrightarrow =Fe-O-Fe= \qquad (2)$$

zu suchen. Die Verhältnisse können außerdem dadurch kompliziert werden, daß sich den Vorgängen der Teilchenvergrößerung durch Kondensationsreaktionen sehr bald Aggregationsvorgänge der durch Kondensation groß gewordenen Teilchen überlagern.

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß das Reaktionsschema 2b und 2c (Tabelle 1) nur für Eisennitratlösungen gilt. In SO_4^{2-}-haltigen Eisensalzlösungen bilden sich bei dem langsamen

[1]) G. Jander und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 1, besonders S. 11 u. 23.

Zusatz von Lauge allmählich schwer lösliche basische Salze, welche den weiteren Reaktionsverlauf in eine topochemische Umsetzung nach dem Reaktionsschema 1 (Tabelle 1) überführen. Bei der raschen Fällung von Hydroxyd nach dem Reaktionsschema 2a kann sich der spezifische Einfluß der SO_4^{2-}-Ionen nicht auswirken.

Für unsere Versuche sind spezielle Vorstellungen über die Struktur der in den neutralen und basischen Eisennitratlösungen enthaltenen Teilchen noch nicht notwendig. Unsere Frage besteht zunächst nur darin, ob sich die nach dem Reaktionsschema 2a, 2b und 2c (Tabelle 1) entstehenden Hydroxyde ebenso deutlich wie die Lösungen unterscheiden, aus denen sie durch raschen Zusatz der noch fehlenden Laugenmenge gefällt wurden. Es sollte geprüft werden, wie deutlich die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Lösungen unmittelbar vor der Hydroxydfällung und den Eigenschaften der frisch gefällten Hydroxyde sind. Zu diesem Zweck wurden neutrale und basische Eisennitratlösungen vor der Ausscheidung der Hydroxyde durch Lauge und nach der Wiederauflösung der Hydroxyde in Säure miteinander verglichen. Außerdem wurden die festen Hydroxyde untersucht.

Bei der Beschreibung der Versuche werden die folgenden abkürzenden Bezeichnungen benutzt:

Neutrale Lösung: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ in Wasser gelöst $\left(\begin{array}{r} -NO_3 \\ Fe-NO_3 \\ -NO_3 \end{array}\right)$.

$^1/_3$-basische Lösung: Eisennitratlösung + $^1/_3$ der dem Eisengehalt äquivalenten Lauge $\left(\begin{array}{r} -NO_3 \\ Fe-NO_3 \\ -OH \end{array}\right)$.

$^2/_3$-basische Lösung: Eisennitratlösung + $^2/_3$ der dem Eisengehalt äquivalenten Lauge $\left(\begin{array}{r} -NO_3 \\ Fe-OH \\ -OH \end{array}\right)$.

„Neutral" und „basisch" bezieht sich immer auf die stöchiometrische Zusammensetzung, nicht auf p_H-Werte der Lösungen.

Neutrales Hydroxyd: Nach Reaktion 2a (Tabelle 1) aus neutraler Lösung durch raschen Zusatz von $^3/_3$ der äquivalenten Lauge gefällt $\left(\begin{array}{r} -\mathbf{OH} \\ Fe-\mathbf{OH} \\ -\mathbf{OH} \end{array}\right)$.

$^1/_3$-basisches Hydroxyd: Nach Reaktion 2b (Tabelle 1) aus $^1/_3$-basischer Lösung durch raschen Zusatz von $^2/_3$ der äquivalenten Lauge gefällt $\left(\begin{array}{r} -\mathbf{OH} \\ Fe-\mathbf{OH} \\ -OH \end{array}\right)$.

$^2/_3$-basisches Hydroxyd: Nach Reaktion 2c (Tabelle 1) aus $^2/_3$-basischer Lösung durch raschen Zusatz von $^1/_3$ der äquivalenten Lauge gefällt $\left(\begin{array}{r} -\mathbf{OH} \\ Fe-OH \\ -OH \end{array}\right)$.

3. Herstellung der Eisensalzlösungen.

Ausgangssubstanz: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\, H_2O$ p. a. Merck.

Neutrale Lösung: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\, H_2O$ wurde bei 20° in Wasser gelöst. $^2/_3$-basische Lösungen: Eine abgemessene Menge der neutralen (etwa 2·5 norm.) Eisennitratlösung wurde unter stetiger Rührung mit $^2/_3$ der dem Eisengehalt der Lösung äquivalenten Menge einer (etwa 1·5 norm.) Ammoniaklösung versetzt. Der dabei sich bildende Eisenhydroxydniederschlag löste sich in 3 bis 4 Stunden unter Bildung basischer Salze wieder auf, schematisch nach:

$$2\, Fe(OH)_3 + Fe(NO_3)_3 \rightarrow 3\, Fe(OH)_2NO_3. \qquad (3)$$

Eine derartige basische Lösung war dunkel und zunächst ohne jede Trübung. Sie wurde nach der Auflösung des primär gebildeten Eisenhydroxydniederschlages auf die jeweils gewünschte Konzentration gebracht. Die Reaktion (3) konnte durch kurzes Aufkochen der Lösung beschleunigt werden. Die Eigenschaften der in der Kälte oder durch kurzes Aufkochen und darauffolgendes Abschrecken hergestellten Lösungen waren verschieden. Kalt hergestellte und vorübergehend erhitzte Lösungen wurden getrennt untersucht. — Durch sehr langsamen Zufluß des Ammoniaks zu einer neutralen Eisennitratlösung konnte die vorübergehende Bildung einer größeren Eisenhydroxydmenge vermieden werden.

4. Lichtdurchlässigkeit neutraler und basischer Eisennitratlösungen.

Die Versuche wurden mit 0·1 norm. Lösungen durchgeführt.

Fig. 1: Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten k von der Wellenlänge des durchfallenden Lichtes in dem Bereich $\lambda = 3000$ bis 6000 Å. — Übereinstimmend mit den Befunden von G. Jander und

A. Winkel[1]) verschob sich der Absorptionsbereich der Lösungen mit zunehmender Basizität nach längeren Wellen (Kurve 1: Neutrale Lösung; Kurve 2: $^{2}/_{3}$-basische Lösung, kalt hergestellt). Die Veränderung der $^{2}/_{3}$-basischen Lösung durch kurzes Aufkochen war deutlich (Kurve 3). Da ein Absorptionsmaximum nicht gefaßt werden konnte, mußten die Lösungen durch k-Werte gekennzeichnet werden, welche auf dem absteigenden Teil der Kurven 1, 2 und 3 lagen. Dies war ein Notbehelf. Wir bestimmten k durchwegs für die Wellenlänge 4630 Å mit Hilfe eines Stufenphotometers.

Fig. 1. Extinktion 0·1 norm. neutraler und basischer Eisennitratlösungen. Kurve 1: neutrale Lösung. Kurve 2: $^{2}/_{3}$-basische Lösung, kalt hergestellt. Kurve 3: $^{2}/_{3}$-basische Lösung, kurz aufgekocht.

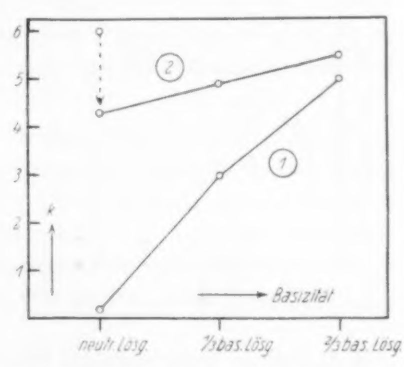


Fig. 2. Extinktion 0·1 norm. neutraler und basischer Eisennitratlösungen für $\lambda = 4630$ Å. Kurve 1: kalt hergestellte Lösungen. Kurve 2: kurz aufgekochte Lösungen.

Obwohl sich die Lichtdurchlässigkeit aus der Lichtabsorption und der Lichtstreuung zusammensetzt, konnte der Zustand der Lösungen durch die k-Werte befriedigend gekennzeichnet werden.

Fig. 2: Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten k für ein und dieselbe Wellenlänge (4630 Å) von der Basizität der Lösungen. — Der Extinktionskoeffizient nahm mit zunehmender Basizität der Lösungen zu. Kurve 1 bezieht sich auf Lösungen, die in der Kälte hergestellt

[1]) G. Jander und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 1, besonders S. 17.

waren. Kurve 2 bezieht sich auf Lösungen, die kurz aufgekocht und anschließend wieder abgeschreckt worden waren. Die k-Werte, welche sich bei den aufgekochten Lösungen einstellten, lagen durchweg höher als die k-Werte der kalt hergestellten Lösungen gleicher Basizität. Eine neutrale Eisennitratlösung, die ganz kurz aufgekocht und gleich wieder abgeschreckt worden war, nahm erst in sehr langen Zeiten einen einigermaßen konstanten k-Wert an; der Pfeil in Fig. 2 deutet an, daß hier die Extinktion zuerst sehr hoch war und allmählich wesentlich geringer wurde. Die Einstellung annähernd konstanter k-Werte erfolgte bei den $^1/_3$-basischen und $^2/_3$-basischen Lösungen schneller.

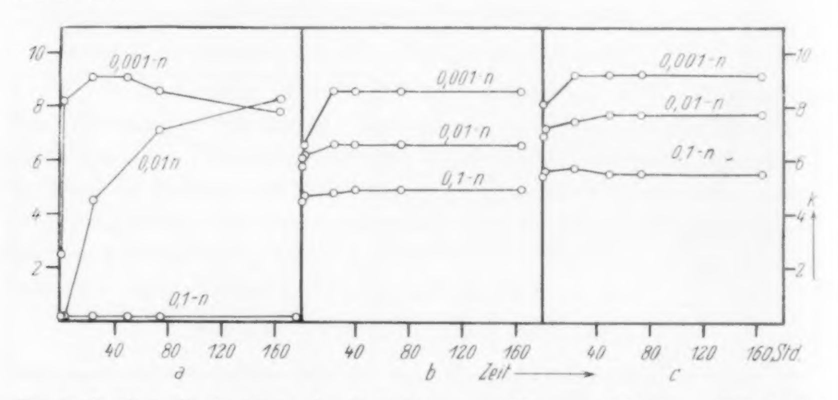


Fig. 3. Zeitliche Veränderung der Extinktion von 0·1 norm., 0·01 norm., 0·001 norm. neutralen und basischen Eisennitratlösungen. — Fig. 3a: neutrale Lösungen. Fig. 3b: $^2/_3$-basische Lösungen, kalt hergestellt. Fig. 3c: $^2/_3$-basische Lösungen, kurz aufgekocht.

Fig. 3: Zeitliche Veränderungen des Extinktionskoeffizienten bei neutralen und basischen Lösungen. — Zur Verdeutlichung der Verhältnisse wurden hier 0·1 norm., 0·01 norm. und 0·001 norm. Lösungen gemessen.

Fig. 3a: Bei der Verdünnung der neutralen 0·1 norm. Lösung überlagerten sich die Wirkungen von zwei verschiedenartigen Vorgängen. Dies zeigt besonders deutlich die zuerst ansteigende, später abfallende Kurve für die 100fach verdünnte, also 0·001 norm. Lösung. Die Verdünnung der ursprünglich 0·1 norm. Lösung erhöhte zuerst die Hydrolyse des neutralen Eisensalzes; allmählich trat Aggregation der Hydrolysenprodukte ein, so daß es schließlich zu einer sichtbaren Trübung der Lösung kam.

Fig. 3b: Bei der $^2/_3$-basischen, kalt hergestellten Lösung waren die zeitlichen Veränderungen nach der Verdünnung wesentlich geringer als bei der neutralen Lösung. Sehr viel rascher als bei der neutralen Lösung stellten sich annähernd konstante k-Werte ein. Nach 10 Stunden übten die 0·001 norm. neutrale Lösung und die 0·001 norm. $^2/_3$-basische Lösung eine ungefähr gleich starke Lichtschwächung aus (vgl. die Kurven in den Fig. 3a und b). Diese Lichtschwächung hatte jedoch in den beiden Lösungen ganz verschiedene Ursachen. Die neutrale 0·001 norm. Lösung besaß zu diesem Zeitpunkt eine ganz helle Farbe, war aber stark getrübt und verursachte einen starken TYNDALL-Kegel. Die $^2/_3$-basische Lösung war dunkel, klar und verursachte nur einen sehr schwachen TYNDALL-Kegel. Dieser einfache Vergleich veranschaulicht bereits, daß eine nicht zu alte $^2/_3$-basische Lösung noch nicht als ein Eisenhydroxydsol angesehen werden kann, sondern zunächst sinngemäßer als annähernd echte Lösung basischer Eisensalze aufgefaßt wird.

Fig. 3c: Kurz aufgekochte und wieder abgeschreckte $^2/_3$-basische Lösungen verhielten sich ähnlich wie die in der Kälte hergestellten $^2/_3$-basischen Lösungen. Ein Vergleich der k-Werte in Fig. 3c mit den entsprechenden k-Werten in Fig. 3b zeigt auch hier, daß die k-Werte der aufgekochten $^2/_3$-basischen Lösungen stets etwas höher als die entsprechenden k-Werte der kalt hergestellten Lösungen lagen.

Alle Kurven in den Fig. 3a, b und c zeigen, daß das LAMBERT-BEERsche Gesetz weder für neutrale noch basische Eisensalzlösungen gilt.

Fig. 4a: Einwirkung von Salpetersäure auf basische Lösungen. — Wird einer $^2/_3$-basischen Lösung eine dem Laugengehalt äquivalente Menge Salpetersäure zugesetzt, dann könnte nach der folgenden schematischen Gleichung die Rückbildung von neutralem Eisensalz erfolgen:

$$\begin{matrix} & -OH & & & -NO_3 & \\ Fe & -OH & + 2\,HNO_3 \rightarrow & Fe & -NO_3 & + 2\,H_2O. \\ & -NO_3 & & & -NO_3 & \end{matrix} \qquad (4)$$

Der Zustand einer $^2/_3$-basischen Lösung wurde auch tatsächlich durch Zusatz von Salpetersäure rasch verändert. In 0·1 norm. Eisensalzlösungen wurde aber selbst nach 80 Stunden der Endzustand einer neutralen Lösung nicht erreicht. Fig. 4a zeigt dies wieder mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten. Unmittelbar nach dem Zusatz der

Säure sank der hohe Wert des Extinktionskoeffizienten der ursprünglich $^2/_3$-basischen Lösung rasch ab; nach 20 Stunden fanden nurmehr geringe Änderungen statt. Kurve 1 gilt für die kurz aufgekochte und wieder abgeschreckte Lösung, Kurve 2 gilt für die kalt hergestellte Lösung. Die punktierte Kurve 3 gibt den Extinktionskoeffizienten einer von Anfang an neutralen Lösung an. Die Kurven 1 und 2 erreichen Kurve 3 nicht.

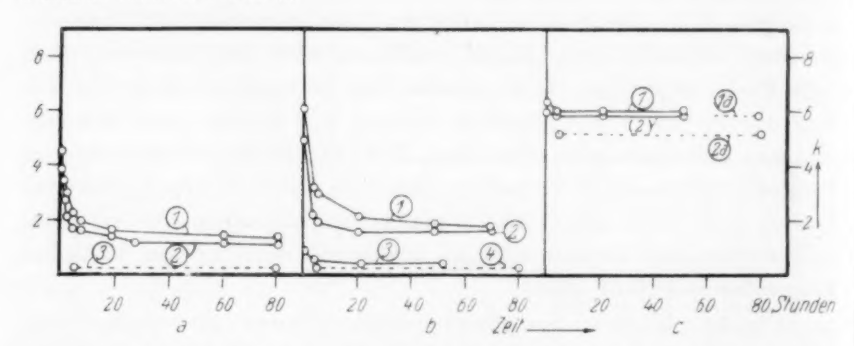


Fig. 4. Extinktion von 0·1 norm. Eisennitratlösungen. — Fig. 4a: Einwirkung von Salpetersäure auf 0·1 norm. $^2/_3$-basische Lösungen. Kurve 2: $^2/_3$-basische Lösung, kalt hergestellt. Kurve 1: $^2/_3$-basische Lösung, kurz aufgekocht. Kurve 3: neutrale Lösung, ohne Säurezusatz. — Fig. 4b: Auflösung von neutralem und $^2/_3$-basischem Eisenhydroxyd durch eine äquivalente Menge von Salpetersäure. Kurve 1: $^2/_3$-basisches Hydroxyd, aus einer kurz aufgekochten und wieder abgeschreckten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt und in Säure gelöst. Kurve 2: $^2/_3$-basisches Hydroxyd, aus einer kalt hergestellten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt und in Säure gelöst. Kurve 3: neutrales Hydroxyd, aus einer neutralen Lösung gefällt und in Säure gelöst. Kurve 4: neutrale Eisennitratlösung, ohne Fällung und Auflösung von Hydroxyd (zum Vergleich). — Fig. 4c: Auflösung von $^2/_3$-basischem Eisenhydroxyd durch $^1/_3$ der äquivalenten Menge Salpetersäure. Kurve 1: $^2/_3$-basisches Hydroxyd, aus einer kurz aufgekochten und wieder erkalteten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt, in Säure gelöst. Kurve 2: $^2/_3$-basisches Hydroxyd aus einer kalt hergestellten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt, in Säure gelöst. Kurve 1a: $^2/_3$-basische Lösung, kurz aufgekocht und wieder erkaltet, ohne Auflösung und Fällung von Hydroxyd (zum Vergleich mit Kurve 1). Kurve 2a: $^2/_3$-basische Lösung in der Kälte hergestellt, ohne Fällung und Auflösung von Hydroxyd (zum Vergleich mit Kurve 2).

Nach der Bestimmung der optischen Eigentümlichkeiten von neutralen und basischen Lösungen wurde nun aus diesen Lösungen nach dem Reaktionsschema 2a und 2c in Tabelle 1 durch Zusatz der noch fehlenden Lauge Eisenhydroxyd gefällt. Die Eisenhydroxydniederschläge wurden jeweils 15 Minuten unter den Lösungen stehen gelassen und dann unter diesen Lösungen wieder mit Salpetersäure

aufgelöst. Die Fällung und Auflösung der Hydroxydniederschläge geschah in Lösungen, die konzentrierter als 0·1 norm. Lösungen waren. Nach Beendigung der Auflösung wurden die Lösungen so weit verdünnt, daß ihr Eisengehalt genau einer 0·1 norm. Lösung entsprach.

Fig. 4b: Auflösung von neutralem und $^2/_3$-basischem Hydroxyd durch eine äquivalente Säuremenge. — Wird Eisenhydroxydniederschlägen die äquivalente Menge Salpetersäure zugesetzt, dann könnte nach der folgenden schematischen Gleichung die Rückbildung von neutralem Eisensalz erfolgen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Neutrales Hydroxyd:} & Fe\begin{array}{l}-\mathbf{OH}\\-\mathbf{OH}\\-\mathbf{OH}\end{array} + 3HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3H_2O, \\ ^2/_3\text{-basisches Hydroxyd:} & Fe\begin{array}{l}-\mathbf{OH}\\-OH\\-OH\end{array} + 3HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3H_2O. \end{array}\right\} \quad (5)$$

Die Auflösung der 15 Minuten alten Hydroxyde trat tatsächlich rasch ein. Die Auflösung des $^2/_3$-basischen Hydroxyds hatte aber auch nach 80 Stunden noch nicht die Eigenschaften einer neutralen Eisennitratlösung. Die Auflösung des neutralen Hydroxyds glich dagegen sehr bald einer neutralen Eisennitratlösung. Fig. 4b zeigt dies wieder mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten. Kurve 2 gilt für die Auflösung desjenigen Hydroxyds, welches aus einer kalt hergestellten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt worden war. Kurve 3 gilt für die Auflösung des neutralen Hydroxyds. Die Endwerte des Extinktionskoeffizienten lagen immer etwas über den k-Werten einer neutralen Eisennitratlösung, weil während der Auflösung des Hydroxyds durch die Säure etwas basisches Eisensalz gebildet werden kann, nach der schematischen Gleichung:

$$\underset{\text{bereits gelöster Teil des Eisens}}{2\,Fe(NO_3)_3} + \underset{\text{noch ungelöster Teil des Eisens.}}{Fe(OH)_3} \rightarrow 3\,Fe(OH)(NO_3)_2 \qquad (6)$$

Die neutralen und $^2/_3$-basischen Hydroxyde verhielten sich trotz ihres gleichen Alters ganz verschieden. Ein Vergleich der Kurven 1 und 2 in Fig. 4b mit den Kurven 1 und 2 in Fig. 4a zeigt, daß die Auflösung des $^2/_3$-basischen Hydroxyds mit der äquivalenten Säuremenge zu ähnlichen Zuständen führte, wie die Einwirkung der äquivalenten Säuremenge auf die $^2/_3$-basische Lösung.

Die stöchiometrische Zusammensetzung und die Konzentration der Lösungen vor der Fällung und nach der Wiederauflösung der Hydroxyde war immer gleich. Den Lösungen, aus welchen kein Hydroxyd gefällt worden war, wurde diejenige Menge Ammoniumnitrat zugesetzt, die bei der Fällung von Hydroxyd entstanden wäre. Beispiele:

a) Neutrale Lösung, ohne Hydroxydfällung: $Fe(NO_3)_3$ gelöst
$3\,NH_4NO_3$ zugesetzt.

b) Neutrale Lösung, nach der Fällung und Wiederauflösung von Hydroxyd:
Fällung $Fe(NO_3)_3 + 3\,NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3$
Auflösung $Fe(OH)_3 + 3\,HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3\,H_2O$

$Fe(NO_3)_3$ bei der Auflösung entstanden
$3\,NH_4NO_3$ bei der Fällung entstanden

Fig. 4c: Auflösung von $^2/_3$-basischem Hydroxyd durch $^1/_3$ der äquivalenten Säure. — Eisenhydroxyd, welches aus einer neutralen Eisennitratlösung gefällt worden war, konnte durch eine zur Rückbildung von neutralem Eisennitrat ungenügende Menge Salpetersäure nicht sofort gelöst werden. Wurde z. B. auf 1 Mol neutrales Hydroxyd 1 Mol Salpetersäure angewandt, dann entstand erst allmählich eine $^2/_3$-basische Lösung, indem sich zuerst ein Teil des Hydroxyds löste und das so entstandene neutrale Eisennitrat langsam mit dem restlichen Hydroxyd weiter reagierte, nach der schematischen Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} 3\,Fe(OH)_3 + 3\,HNO_3 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + Fe(NO_3)_3 + 3\,H_2O \\ 2\,Fe(OH)_3 + Fe(NO_3)_3 \rightarrow 3\,Fe(OH)_2NO_3. \end{array}\right\} \quad (7)$$

Dieser Vorgang dauerte in 0·1 norm. Lösungen etwa 4 Stunden.

Wurde dagegen 1 Mol $^2/_3$-basisches Hydroxyd mit 1 Mol Salpetersäure versetzt, dann fand in 0·1 norm. Lösungen schon in wenigen Minuten vollständige Auflösung des Hydroxydniederschlages statt. Es entstand sofort eine $^2/_3$-basische Lösung, deren Extinktionskoeffizient etwas größer als der Extinktionskoeffizient der gleich konzentrierten $^2/_3$-basischen Lösung vor der Fällung war. Diese Erhöhung des Extinktionskoeffizienten nach der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds kann auch hier darauf zurückgeführt werden, daß der zuerst gelöste Anteil mit restlichem Hydroxyd unter Bildung eines etwas höher basischen Salzes gelöst wurde. Nach Fig. 2 verursacht ja höhere Basizität des gelösten Stoffes eine Verminderung der Lichtdurchlässigkeit.

Der Unterschied im Verhalten eines neutralen und eines $^2/_3$-basischen Hydroxyds gegenüber $^1/_3$ der äquivalenten Säuremenge war sehr deutlich. Die nach der schematischen Gleichung

$$Fe(OH)_2\mathbf{OH} + HNO_3 \rightarrow Fe(OH)_2NO_3 + H_2O \quad (8)$$

aus dem $^2/_3$-basischen Hydroxyd entstehende Lösung verursachte einen nur wenig stärkeren Tyndall-Kegel als die $^2/_3$-basische Lösung vor der Fällung des Hydroxyds. Die rasche Auflösung des $^2/_3$-basischen Hydroxyds durch $^1/_3$ der äquivalenten Säuremenge hatte nicht den Charakter einer gewöhnlichen Peptisation, die zu einem Sol hätte führen müssen. Es war hier sinngemäßer, von einer Auflösung zu sprechen und dementsprechend die Formulierung der Gleichung (8) anzuwenden.

Die Kurve 2 in Fig. 4c gilt für die Auflösung desjenigen $^2/_3$-basischen Hydroxyds, welches aus einer kalt hergestellten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt worden war. Der Extinktionskoeffizient der dazugehörigen Ausgangslösung wird durch die punktierte Kurve 2a angegeben. Das Kurvenpaar 1 und 1a gilt für den entsprechenden Versuch mit einer $^2/_3$-basischen Lösung, die während der Herstellung ganz kurz aufgekocht und gleich wieder abgeschreckt worden war; die Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds geschah auch hier bei 20°.

Ein Vergleich der Kurven in den Fig. 4b und c zeigt, daß nicht nur die groben Unterschiede zwischen einer neutralen und einer $^2/_3$-basischen Lösung bei der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds erhalten blieben. Auch die feineren Unterschiede zwischen einer kalt hergestellten und einer kurz aufgekochten und wieder abgeschreckten $^2/_3$-basischen Lösung wurden nach der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds wiedergefunden.

5. Strömungsdoppelbrechung basischer Eisensalzlösungen.

(Gemeinsam mit R. Signer-Bern bearbeitet)[1]).

Mit Hilfe der Lichtdurchlässigkeit, welche die Folge von Lichtabsorption und von Lichtstreuung ist, wird der Zustand von neutralen und basischen Eisensalzlösungen in einer summarischen Weise gekennzeichnet. Etwas speziellere Aussagen über den Zustand der Lösungen erlaubt die Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung.

1 norm. (neutrale und $^2/_3$-basische) Eisennitratlösungen wurden bei 20° der spontanen Alterung überlassen. Nach verschiedenen Zeiten wurden diesen Lösungen Proben entnommen. Die Proben wurden mit Glycerin auf das 10- oder 20fache verdünnt. Die Ver-

[1]) R. Signer, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 257. Die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung in basischen Eisensalzlösungen wird fortgesetzt.

dünnung war wegen der hohen Extinktion der $^2/_3$-basischen Lösung notwendig. Durch die Verdünnung mit dem hochviscosen Glycerin sollte die Beweglichkeit der gelösten Teilchen vermindert und dementsprechend die Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung verstärkt werden. Bei der Messung war die Schichtdicke der verdünnten Lösung in der Richtung des durchfallenden Lichtstrahles (*Na*-Licht) 5 cm. Senkrecht dazu war die Schichtbreite 0·5 mm; in dieser Richtung wurde der Gradient der Strömung zwischen 0 und 1200 variiert.

In den neutralen Lösungen trat auch nach langer Zeit keine Strömungsdoppelbrechung auf. Frisch hergestellte $^2/_3$-basische Lösungen waren praktisch frei von Strömungsdoppelbrechung; die Erscheinung wurde erst nach 3 bis 4 Tagen gut meßbar. Nach 4 bis 5 Tagen trübten sich die $^2/_3$-basischen Lösungen. In den trüben Lösungen war die Strömungsdoppelbrechung sehr stark. In 0·1 norm. $^2/_3$-basischen Lösungen vollzog sich die Alterung viel langsamer. Durch die Verdünnung der 1 norm. $^2/_3$-basischen Lösungen mit Glycerin wurde der Alterungszustand für die Dauer der Messungen sozusagen fixiert.

Wie bei den Versuchen, welche zur Kennzeichnung der Eisensalzlösungen die Lichtdurchlässigkeit benutzen, wurde nun der Zustand neutraler und $^2/_3$-basischer Lösungen unmittelbar vor der Hydroxydfällung mit dem Zustand nach der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung verglichen.

Neutrale Lösungen zeigten weder vor der Fällung, noch nach der Wiederauflösung des Hydroxyds in der äquivalenten Menge Salpetersäure Strömungsdoppelbrechung. Frisch hergestellte $^2/_3$-basische Lösungen, die vor der Fällung des Hydroxyds keine oder nur sehr schwache Strömungsdoppelbrechung zeigten, hatten nach der Wiederauflösung des Hydroxyds in $^1/_3$ der äquivalenten Menge der Salpetersäure [Gleichung (8) auf S. 260] praktisch dieselben Eigenschaften. Besondere Verhältnisse traten bei denjenigen $^2/_3$-basischen Lösungen ein, welche infolge der Alterung schon vor der Fällung des Hydroxyds deutliche Strömungsdoppelbrechung zeigten: Nach der Wiederauflösung des Hydroxyds in $^1/_3$ der äquivalenten Menge Salpetersäure war die Strömungsdoppelbrechung wesentlich größer als vor der Fällung des Hydroxyds.

Fig. 5 gibt für diesen Versuch die Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von dem Gradienten der Strömung wieder. Kurve 1

gilt für eine 4 Tage alte $^2/_3$-basische Lösung vor der Fällung des Hydroxyds; Kurve 2 gilt für dieselbe, gleichaltrige und gleich konzentrierte Lösung nach der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds. Der Versuch bedeutet: Die Lösung enthielt vor der Fällung des Hydroxyds anisodiametrische Teilchen; bei der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds hatte sich die Abweichung der Teilchenform von der isometrischen Form vergrößert. Ein derartiger Vorgang ist leicht vorstellbar. Er kann in einer gewöhnlichen gerichteten Aggregation bestehen, welche in der Parallellagerung länglicher Teilchen nach dem Schema

erfolgt und aus vielen Stoffsystemen bekannt ist. Die Tatsache, daß frisch hergestellte $^2/_3$-basische Lösungen mit sehr geringer Strömungdoppelbrechung auch nach der Fällung und Wiederauflösung des Hydroxyds nur eine sehr geringe Strömungsdoppelbrechung zeigten, beweist, daß die Ursache für die Vergrößerung der länglichen Teilchen bei der Fällung des Hydroxyds aus $^2/_3$-basischen Lösungen mit sehr deutlicher Strömungsdoppelbrechung vor allem im **Aufbau der gelösten Teilchen** liegt und nicht nur auf nachträgliche chemische Veränderungen der Substanz im festen Hydroxyd zurückzuführen ist.

Fig. 5. Strömungsdoppelbrechung einer gealterten $^2/_3$-basischen Eisennitratlösung. Kurve 1: vor der Fällung von Hydroxyd. Kurve 2: nach der Fällung und Wiederauflösung von Hydroxyd.

Das allgemeine Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Strömungsdoppelbrechung in neutralen und $^2/_3$-basischen Eisennitratlösungen vor der Fällung des Hydroxyds (I) und nach der Wiederauflösung des Hydroxyds (II).

	Neutrale Lösung	$^2/_3$-basische Lösung frisch hergestellt	$^2/_3$-basische Lösung gealtert
I	0	sehr schwach	sehr deutlich
II	0	sehr schwach	wesentlich verstärkt

Auch in dieser Versuchsreihe wurden die feinen und gröberen Unterschiede im Verhalten der Ausgangslösungen nach der Fällung und Wiederauflösung der Hydroxydniederschläge wiedergefunden. Die Teilchen, welche starke Strömungsdoppelbrechung der Lösungen verursachten, lagen im Bereich kolloider Dimensionen. Bei der Fällung der Hydroxydniederschläge aus den neutralen oder $^2/_3$-basischen Lösungen blieben Strukturlemente im Bereich molekularer und kolloider Dimensionen erhalten.

6. Flockung basischer Eisennitratlösungen mit konzentrierter Salpetersäure.

Bei der Alterung 1 norm. $^2/_3$-basischer Lösungen wurden in einigen Tagen Übergänge zwischen solchen Lösungen durchlaufen, die unempfindlich und empfindlich gegen Elektrolytzusätze waren. In 0·1 norm. $^2/_3$-basischen Lösungen erstreckten sich diese Übergänge über wesentlich längere Zeiten. Auch mit Hilfe der Elektrolytempfindlichkeit konnten die Eisensalzlösungen vor der Fällung und nach der Wiederauflösung des Hydroxyds gekennzeichnet werden. Die durch den Elektrolytzusatz gefällten Bestandteile der Lösungen waren mengenmäßig bestimmbar.

1. Beispiel: Eine 0·1 norm. $^2/_3$-basische Lösung war nach 50 Tagen noch klar. 20 cm³ dieser Lösung wurden mit 5 cm³ 48%iger Salpetersäure versetzt. Es entstand ein sehr feinteiliger hellbrauner Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde durch Zentrifugieren sofort von der Lösung getrennt und in einem an das weite Reaktionsgefäß angeschmolzenen Kapillarrohr gesammelt. Zuerst wurde die Schichthöhe des Niederschlags in der Kapillare gemessen; anschließend wurde der Eisenoxydgehalt des Niederschlages bestimmt. Schichthöhe (Mittel aus fünf Bestimmungen): 25 mm. Fe_2O_3 (Mittel aus fünf Bestimmungen): 26 mg. Es wurden 49% des Eisengehaltes der Lösung gefällt.

2. Beispiel: 20 cm³ der für das erste Beispiel benutzten Lösung wurden zuerst mit 6·64 cm³ 0·1004 norm. Ammoniaklösung versetzt. Alles Eisen fiel als Hydroxyd aus. Nach 5 Minuten wurden 5 cm³ 48%iger Salpetersäure zugesetzt. Das Hydroxyd löste sich zuerst vollkommen auf. Es entstand wieder eine dunkelbraune Lösung. Dann erst fiel aus dieser Lösung ein sehr feinteiliger hellbrauner Niederschlag aus, dessen Menge wie im ersten Beispiel bestimmt wurde. Schichthöhe (Mittel aus fünf Bestimmungen): 23 mm. Fe_2O_3 (Mittel

aus fünf Bestimmungen): 29 mg. Es wurden 54% des Eisengehaltes der Lösung gefällt.

Menge und Eigenschaften der mit Salpetersäure aus den $^{2}/_{3}$-basischen Lösungen ausgeflockten Niederschläge hingen vom Alter der Lösungen ab. Die Menge des ausflockbaren Niederschlages nahm mit dem Alter der Lösungen zu. Niederschläge aus verhältnismäßig jungen $^{2}/_{3}$-basischen Lösungen lösten sich nachträglich in dem großen Überschuß der Salpetersäure vollständig auf; auch beim Auswaschen mit Wasser gingen sie vollständig in Lösung. Niederschläge aus älteren $^{2}/_{3}$-basischen Lösungen waren gegen Säure und Wasser beständiger. Der Niederschlag aus einer 4 Tage alten 1 norm. $^{2}/_{3}$-basischen Lösung war röntgenographisch amorph.

Die optimalen Bedingungen für die Abtrennung der ausgeflockten Niederschläge von den Lösungen wurden durch besondere Versuche festgelegt. Die Niederschlagsmenge war in weiten Grenzen von der Menge der zugesetzten Salpetersäure unabhängig. Unter Einhaltung immer gleicher Bedingungen waren die Bestimmungen der Schichthöhe und der Fe_2O_3-Menge mit einer Genauigkeit von 5% reproduzierbar.

Aus neutralen und aus frisch hergestellten $^{2}/_{3}$-basischen Eisennitratlösungen wurde durch Salpetersäure kein wägbarer Niederschlag ausgefällt, auch dann nicht, wenn vorübergehend alles Eisen als Hydroxyd ausgeschieden worden war. Solange in den Lösungen, aus welchen die Hydroxyde gefällt wurden, keine durch konzentrierte Salpetersäure ausflockbaren Bestandteile enthalten waren, wurden solche Bestandteile auch nicht in den festen Hydroxydniederschlägen gebildet.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Flockungswerte für 0·1 norm. Eisennitratlösungen vor der Fällung des Hydroxyds (I) und nach der Wiederauflösung des Hydroxyds (II).

	Neutrale Lösung	$^{2}/_{3}$-basische Lösung 1 Tag alt	$^{2}/_{3}$-basische Lösung, 50 Tage alt	
			mm Schichthöhe	mg Fe_2O_3
I	0	0	25	26
II	0	0	23	29

In den Flockungswerten für die gealterte $^{2}/_{3}$-basische Lösung deutete sich an, daß durch die vorübergehende Ausscheidung des Eisens als Hydroxyd eine geringe Verdichtung und zugleich eine ge-

ringe Vermehrung der ausflockbaren Bestandteile stattgefunden hatte. Dies stimmte mit den Beobachtungen bei der Messung der Strömungsdoppelbrechung (Abschnitt 5) überein.

7. Entwässerung der verschiedenen Eisenhydroxyde.

Ein einfacher, aber aufschlußreicher Versuch zur Kennzeichnung von Eisenhydroxydpräparaten ist die Aufnahme von Erhitzungskurven. Derartige Erhitzungskurven zeigen, wenn die Meßtechnik dem Stoffsystem Hydroxyd—Oxyd richtig angepaßt ist, in welchem Verhältnis die Wasserabgabe zu der Kristallisation des Oxyds steht. Schematisch können ja beim Erhitzen des Hydroxyds zwei Vorgänge auseinandergehalten werden:

a) die Entwässerung $2Fe(OH)_3$, amorph $\rightarrow Fe_2O_3$, amorph $+ 3H_2O$,

b) die Kristallisation Fe_2O_3, amorph $\rightarrow Fe_2O_3$, kristallisiert.

Wird unter gleichen äußeren Bedingungen die Erhitzungsgeschwindigkeit eines Hydroxydpräparates mit der Erhitzungsgeschwindigkeit eines ausgeglühten Oxydpräparates verglichen, dann ist der Entwässerungsvorgang als Wärme verbrauchender, der Kristallisationsvorgang dagegen als Wärme liefernder Vorgang zu erkennen. H. W. Kohlschütter und Fr. Spiess[1]) haben gezeigt, daß bei der Erhitzung solcher Eisenhydroxydpräparate, die nach den in Tabelle 1 (S. 251) aufgezählten Reaktionstypen hergestellt worden war, der Entwässerungsvorgang und der Kristallisationsvorgang ganz verschieden ineinander greifen.

Aus neutralen und $^2/_3$-basischen Lösungen wurde neutrales und $^2/_3$-basisches Hydroxyd mit einem geringen Überschuß von Ammoniak bei 20° gefällt. Die Niederschläge wurden bei 20° bis zur NO_3^--Freiheit ausgewaschen. Die Trocknung der Niederschläge geschah im Hochvakuum, in einer Anlage, in welcher der von der festen Substanz abgegebene Wasserdampf nur einen sehr kurzen Weg bis zu einer auf $-72°$ gekühlten Fläche zurückzulegen hatte. Auf diese Weise wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers im feuchten Hydroxydpräparat so sehr gesteigert, daß sich das Hydroxydpräparat zeitweise auf 0° abkühlte. Das Gel gefror, und beim Auftauen trennte sich das eingeschlossene Wasser von der festen Substanz. So wurden feinkörnige Präparate mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 1·8 H_2O/Fe_2O_3 hergestellt.

[1]) H. W. Kohlschütter und Fr. Spiess, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 165.

Erhitzungsversuche mit je 2 g Fe_2O_3 der verschiedenen Hydroxydpräparate ergaben die Kurven der Fig. 6 und 7. Die in diesen Figuren jeweils als Kurve 0 bezeichnete Kurve stellt die Erhitzungskurve für 2 g ausgeglühtes kristallisiertes Eisenoxyd dar.

Fig. 6a gilt für neutrales Hydroxyd. Kurve 1 bezieht sich auf ein Hydroxydpräparat, welches sofort nach der Fällung ausgewaschen, getrocknet und gemessen wurde; in dem Temperaturbereich, in welchem die Kurve 1 unter der Kurve 0 liegt, vollzog sich der Hauptteil der Entwässerung; bei etwa 330° erhitzte sich das Präparat selbständig über die Temperatur seiner Umgebung infolge der plötzlich

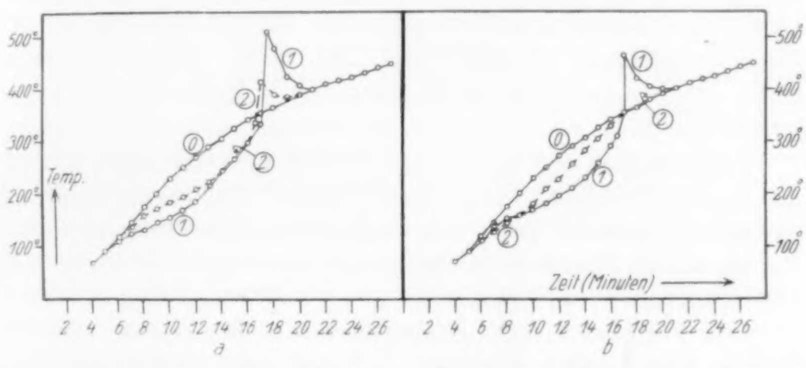


Fig. 6. Erhitzungskurven. — Fig. 6a, Kurve 0: Ausgeglühtes Fe_2O_3. Kurve 1: neutrales Hydroxyd, nicht gealtert. Kurve 2: neutrales Hydroxyd, unter Wasser bei 20° gealtert. — Fig. 6b, Kurve 0: Ausgeglühtes Fe_2O_3. Kurve 1: $^2/_3$-basisches Hydroxyd, aus frisch hergestellter $^2/_3$-basischer Lösung gefällt, nicht gealtert. Kurve 2: $^2/_3$-basisches Hydroxyd aus gealterter $^2/_3$-basischer Lösung gefällt, Hydroxyd nicht gealtert.

freiwerdenden Kristallisationswärme; letztere floß in einigen Minuten wieder an die Umgebung des Präparates ab; im weiteren Verlauf der Erhitzung verhielt sich das Präparat annähernd wie kristallisiertes Eisenoxyd, das schon vor Beginn der Erhitzung ausgeglüht worden war. Kurve 2 bezieht sich auf ein bei 20° unter Wasser in 4 Wochen gealtertes neutrales Hydroxydpräparat. Hier hatte die Alterung bewirkt, daß schon während des Entwässerungsvorganges im ersten Abschnitt der Erhitzung ein Teil der Kristallisation von Eisenoxyd erfolgte und daß deswegen über 300° nurmehr der restliche Teil des Eisenoxyds kristallisierte; der Wärme liefernde Vorgang trat in geringerem Maß als bei Kurve 1 in Erscheinung.

Fig. 6b gilt für $^2/_3$-basisches Hydroxyd. Kurve 1 bezieht sich auf ein Hydroxydpräparat, welches aus einer frisch hergestellten $^2/_3$-basischen Lösung gefällt, sofort nach der Fällung ausgewaschen, getrocknet und gemessen wurde. Sein Verhalten glich dem frischgefällten neutralen Hydroxyd der Kurve 1 in Fig. 6a. Kurve 2 bezieht sich auf ein Hydroxydpräparat, welches aus einer gealterten, aber immer noch klaren $^2/_3$-basischen Lösung gefällt, sofort nach der Fällung ausgewaschen, getrocknet und gemessen wurde; der Wärme liefernde Kristallisationsvorgang kam in ihr nicht mehr zur Geltung, weil die Kristallisation schon in einem früheren Abschnitt der Entwässerung einsetzte und stetig mit der Entwässerung fortschritt; dementsprechend war auch der Wärmeverbrauch für die Wasserverdampfung geringer; ein Teil dieses Wärmeverbrauchs wurde offenbar durch die stetig freiwerdende Kristallisationswärme gedeckt.

Die neutralen und $^2/_3$-basischen Eisenhydroxyde waren vor Beginn der Erhitzung röntgenographisch amorph. Daß bei der Erhitzung derjenigen Präparate, deren Erhitzungskurven nur einen schwachen oder gar keinen Wärme liefernden Vorgang anzeigten, tatsächlich die Kristallisation von α-Fe_2O_3 rascher mit der Entwässerung fortschritt als in den Präparaten, deren Erhitzungskurven den Wärme liefernden Vorgang sehr deutlich anzeigten, ließ sich auch röntgenographisch prüfen. Als Beispiel sind in Tabelle 4 für ein neutrales Hydroxyd

Tabelle 4. Teilchengrößen von α-Fe_3O_3 in verschieden hoch erhitzten Präparaten von neutralem und $^2/_3$-basischem Hydroxyd. I = neutrales, II = $^2/_3$-basisches Hydroxyd. $m_1 \cdot a$ = Ausdehnung in Richtung der a-Achse (Å). $m_2 \cdot c$ = Ausdehnung in Richtung der c-Achse (Å). Temp. = Erhitzungstemperaturen auf der Kurve 1 in Fig. 6a und auf der Kurve 2 in Fig. 6b.

Temperatur in °	Präparat	H_2O/Fe_2O_3	$m_1 \cdot a$	$m_2 \cdot c$
20	I	1·8	—	—
	II	1·4	—	—
230	I	0·4	noch nicht zu messen,	
	II	0·8	verwaschene Interferenzlinien	
310	I	etwa 0·2	11	17
	II	„ 0·2	33	51
400	I	„ 0·1	47	51
	II	„ 0·1	57	47

(Erhitzungskurve 1 in Fig. 6a) und für ein $^2/_3$-basisches Hydroxyd (Erhitzungskurve 2 in Fig. 6b) diejenigen Abmessungen von α-Fe_2O_3-Teilchen zusammengestellt, welche sich aus den Linienbreiten der DEBYE-SCHERRER-Diagramme berechnen ließen.

Die Zahlen für $m_1 \cdot a$ und $m_2 \cdot c$ stellen keine exakten Werte für die Größenentwicklung der α-Fe_2O_3-Teilchen dar. Sie sollen lediglich andeuten, daß die Linienschärfe in den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen der beiden Präparate I und II verschieden rasch mit der Erhitzungstemperatur zunahm. Es wurde nicht geprüft, wie weit die Linienverbreiterung durch geringe Teilchengröße und wie weit sie durch unvollständige Ordnung innerhalb der Teilchen verursacht war.

Für die Röntgenaufnahmen wurden sehr kleine Mengen der Ausgangssubstanz unter denselben Bedingungen erhitzt, unter denen die Erhitzungskurven der Fig. 6 aufgenommen worden waren. Wenn die gewünschte Temperatur erreicht war, ließen sich die kleinen Mengen rasch abschrecken. Die angegebenen Erhitzungstemperaturen bedeuten also keine Temperaturen, bei welchen die Präparate längere Zeit „getempert" wurden; es sind die Endtemperaturen der Erhitzung, bei welchen die Präparate nur wenige Sekunden gehalten wurden. Die Teilchengrößen dürfen deswegen nicht mit Teilchengrößen solcher Präparate verglichen werden, welche 1 oder mehrere Stunden bei konstanter Temperatur erhitzt waren.

Die Unterschiede in der Herstellung der Hydroxydpräparate, welche zur Aufnahme der Erhitzungskurven in den Fig. 6a und 6b benutzt wurden, lassen sich durch folgendes Schema übersichtlich machen:

Neutrale Lösung	$^2/_3$-basische Lösung frisch hergestellt →	$^2/_3$-basische Lösung gealtert
↓	↓	↓
Neutrales Hydroxyd frisch gefällt (Fig. 6a, Kurve 1)	$^2/_3$-bas. Hydroxyd frisch gefällt (Fig. 6b, Kurve 1)	$^2/_3$-bas. Hydroxyd frisch gefällt (Fig. 6b, Kurve 2)
↓		
Neutrales Hydroxyd gealtert (Fig. 6a, Kurve 2)		

Der Vergleich der Erhitzungskurven dieser Präparate zeigt, daß die Alterungsvorgänge in einer $^2/_3$-basischen Lösung in kürzeren Zeiten einen wesentlich größeren Einfluß auf die Eigenschaften des aus dieser Lösung gefällten Hydroxyds ausübten als die Alterungsvorgänge im gefällten Hydroxyd. Die Alterungsvorgänge in den basischen Lösungen müssen von den Alterungsvorgängen in den festen Hydroxyden unterschieden werden. Man darf nicht (was häufig ge-

schieht) sagen, daß bei der Fällung von Eisenhydroxyd auf dem Umweg über basische Eisensalzlösungen „die Alterung des Hydroxyds aus dem festen Zustand in die Lösung verlegt" sei. Die Herstellung einer basischen Eisensalzlösung ist noch kein Alterungsvorgang; hier wird die stöchiometrische Zusammensetzung der Lösung durch stoffliche Zusätze geändert. Erst die spontanen Veränderungen, welche eine basische Lösung ohne weitere stoffliche Zusätze durchmacht, rechtfertigen die Bezeichnung „Alterung der Lösung".

Das Endprodukt der Alterungsvorgänge in einer $^2/_3$-basischen Lösung ist ein voluminöser Niederschlag, dessen Debye-Scherrer-Diagramm die verwaschenen Linien von α-$FeO(OH)$ aufweist. Die Erhitzungskurve dieses Niederschlags läßt wie die Kurve 2 in Fig. 6b keinen Wärme liefernden Vorgang erkennen.

Das Präparat, welches für die Aufnahme der Erhitzungskurve 2 in Fig. 6b benutzt wurde, war röntgenographisch amorph. Man sieht daraus, daß eine derartige Erhitzunsgkurve unter Umständen deutlicher als ein Debye-Scherrer-Diagramm darauf hinweist, daß in dem Präparat schon keimbildende Bestandteile vorlagen, welche den stetigen Fortschritt der Kristallisation von α-Fe_2O_3 mit der Entwässerung begünstigten. Daß im Gegensatz dazu in einem nicht gealterten neutralen Hydroxyd, welches ebenfalls röntgenographisch amorph war, erhebliche Widerstände gegen die Kristallisation von α-Fe_2O_3 bestehen können, zeigte ein Versuch, der durch die Fig. 7a und 7b beschrieben wird.

In Fig. 7a sind noch einmal die Erhitzungskurven für ein frisch gefälltes neutrales Hydroxyd (Kurve 1) und für ein aus einer gealterten $^2/_3$-basischen Lösung frisch gefälltes $^2/_3$-basisches Hydroxyd (Kurve 2) zusammengestellt. Das neutrale Hydroxyd wurde nun noch einmal längs der Kurve 1 in Fig. 7a bis 230° erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde es dann 1, 6, 12 und 24 Stunden gehalten. Nach diesen Wartezeiten wurde es höher erhitzt. Dabei ergaben sich die Erhitzungskurven der Fig. 7b. Der Pfeil in Fig. 7a deutet den Übergang an. Nach einer Wartezeit von 1 Stunde bei 230° war noch so viel nichtkristallisiertes Fe_2O_3 in dem Präparat enthalten, daß die später eintretende Kristallisation noch eine sehr deutliche Wärmeentwicklung verursachen konnte (Kurve 1 in Fig. 7b). Nach längeren Wartezeiten bei 230° wurde diese Wärmeentwicklung immer kleiner, weil immer weniger nichtkristallisiertes Fe_2O_3 übrig blieb (Kurve 2:

Wartezeit 6 Stunden, Kurve 3: Wartezeit 12 Stunden, Kurve 4: Wartezeit 24 Stunden). Erst nach einer Wartezeit von 24 Stunden bei 230° war die Kristallisation von Fe_2O_3 so weit in dem Präparat fortgeschritten, daß die Erhitzungskurve bei Temperaturen über 230° keinen Wärme liefernden Vorgang mehr anzeigen konnte.

Aus den Erhitzungskurven geht hervor, daß der Einfluß der Strukturelemente der in neutralen und $^2/_3$-basischen Eisennitratlösungen enthaltenen Stoffe über die Fällung der Hydroxyde hinaus

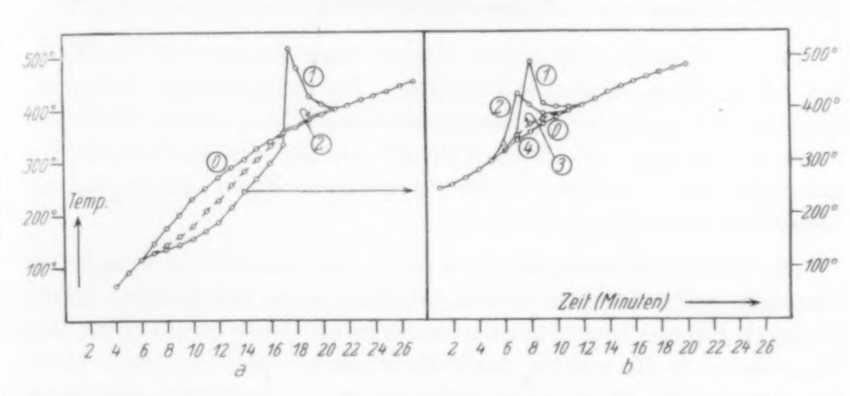


Fig. 7. Erhitzungskurven. — Fig. 7a, Kurve 0: ausgeglühtes Fe_2O_3. Kurve 1: neutrales Hydroxyd, nicht gealtert. Kurve 2: $^2/_3$-basisches Hydroxyd, aus gealterter $^2/_3$-basischer Lösung gefällt, Hydroxyd nicht gealtert. — Fig. 7b, Kurve 0: ausgeglühtes Fe_2O_3. Kurve 1: neutrales Hydroxyd (nicht gealtert) nach 1stündiger Erhitzung auf 230°. Kurve 2: dasselbe Hydroxyd, nach 6stündiger Erhitzung auf 230°. Kurve 3: dasselbe Hydroxyd, nach 12stündiger Erhitzung auf 230°. Kurve 4: dasselbe Hydroxyd nach 24stündiger Erhitzung auf 230° (fällt mit Kurve 0 zusammen).

bis weit hinein in den Entwässerungsvorgang der Hydroxyde und damit in den Kristallisationsvorgang des Oxyds reicht. Dies hat praktische Bedeutung. Besteht z. B. die Absicht, den Zustand eines „aktiven"[1], also noch nicht ausgeglühten Eisenoxyds genau zu reproduzieren, dann genügt zur Herstellung eines solchen Präparates nicht allein die Einhaltung bestimmter Temperaturen und Zeiten bei der Entwässerung eines Hydroxydniederschlages; es muß ebenso genau auf die Fällungsart des Niederschlages geachtet werden. Bei schnellem Zusatz des Fällungsmittels zu einer Eisensalzlösung erfolgt

[1]) R. Fricke, Z. angew. Chem. **51** (1938) 863.

die Fällung nach dem Vorgang 2a (Tabelle 1), bei langsamem oder stufenweisem Zusatz des Fällungsmittels dagegen nach dem Vorgang 2b oder 2c (Tabelle 1). Die sekundären Veränderungen einer basischen Eisensalzlösung (Alterung), welche einen besonders großen Einfluß auf die Eigenschaften des Hydroxydniederschlages ausüben, sind konzentrationsabhängig.

8. Zusammenfassung.

1. Aus Eisennitratlösungen wurden durch Zusatz von $^1/_3$ oder $^2/_3$ der dem Eisengehalt äquivalenten Ammoniakmenge Lösungen basischer Eisennitrate hergestellt. Auf Grund ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung ($Fe(NO_3)_3 : NH_4OH$) wurden die ammoniakfreien Lösungen als „neutrale", die ammoniakhaltigen Lösungen als „basische" Lösungen bezeichnet.

2. Einzelne Strukturelemente der in den neutralen und basischen Lösungen gelösten Stoffe blieben erhalten, wenn der gesamte Eisengehalt als Eisenhydroxyd ausgeschieden wurde; diese Strukturelemente der gelösten Stoffe wurden damit Strukturelemente der festen Stoffe. Die strukturellen Beziehungen zwischen den gelösten und den festen Stoffen wurden durch einen Vergleich der Lösungen unmittelbar vor der Hydroxydfällung mit den Lösungen unmittelbar nach der Wiederauflösung der Hydroxydniederschläge festgestellt. Der Versuchsfolge lag also das Schema zugrunde:

a) neutrale Lösung $\xrightarrow{\text{Fällung}}$ Hydroxyd $\xrightarrow{\text{Auflösung}}$ Endlösung,

b) basische Lösung $\xrightarrow{\text{Fällung}}$ Hydroxyd $\xrightarrow{\text{Auflösung}}$ Endlösung.

3. Folgende Eigenschaften der Lösungen und der Niederschläge wurden bestimmt:

Lösungen: Lichtdurchlässigkeit, Strömungsdoppelbrechung, Reaktionsweise mit verdünnter Salpetersäure, Alterung, Flockung durch konzentrierte Salpetersäure.

Niederschläge: Reaktionsweise mit verdünnter Salpetersäure in äquivalenten und weniger als äquivalenten Mengen, röntgenographisch erkennbarer Ordnungszustand, Verlauf der Entwässerung des Hydroxyds und der Kristallisation des dabei entstehenden Oxyds (Erhitzungskurven), Alterung.

4. Die für die aufgezählten Eigenschaften der Lösungen verantwortlichen Strukturelemente sind Strukturelemente im Bereich molekularer und kolloider Dimensionen. Für eine quantitative (formelmäßige) Beschreibung dieser Strukturelemente fehlen zur Zeit die notwendigsten Kenntnisse über diejenigen chemischen Vorgänge, welche zu der Bildung der allereinfachsten löslichen basischen Eisensalze führen. Die hier beschriebenen Versuche stellen die Verbindung zwischen Erfahrungen an aktiven Eisenoxydpräparaten, verschieden gefällten Eisenhydroxydpräparaten und löslichen basischen Eisensalzen her.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Energetische Betrachtungen zu der Entstehung von Barium bei der Neutronenbestrahlung von Uran.

Von

S. Flügge und **G. v. Droste.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 39.)

Es wird gezeigt, daß die Aufspaltung eines Urankerns in zwei mittelschwere Kerne energetisch möglich ist und mit einer Wärmetönung von rund 200 MeV erfolgt. Es wird die Frage diskutiert, warum sich bei den Versuchen von HAHN und STRASSMANN gerade Bariumisotopen bilden.

Einleitung.

Nachdem MEITNER, HAHN und STRASSMANN[1]) die bei der Beschießung von Uran mit Neutronen entstehenden „Transurane" mit Ordnungszahlen oberhalb 92 sorgfältig untersucht und ihre genetischen Zusammenhänge klargestellt hatten, fanden CURIE und SAVITCH[2]) eine weitere Aktivität, die mit ziemlich harten β-Strahlen verbunden war und sich in dies Schema nicht einordnen ließ. Nachdem die französischen Forscher vergeblich die Klarstellung der chemischen Eigenschaften dieser Aktivität versucht hatten, konnten kürzlich HAHN und STRASSMANN[3]) auch für diese Körper die wichtigsten Fragen beantworten. Dabei ergab sich ein für die Kernphysik völlig ungewohnter und neuartiger Prozeß, da nachgewiesen werden konnte, daß drei oder vier Aktivitäten Bariumisotopen zugehören müssen, aus denen sich ebensoviele aktive Lanthanisotope nachbilden.

Der Zerfall in zwei nahezu gleichgroße Kerne erschien den Physikern bisher unwahrscheinlich, wenn sie den Vorgang in Parallele setzten zum radioaktiven α-Zerfall. GAMOW[4]) hat wohl zuerst 1934 ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß die Emission eines Teilchens der Ladung Z_1 aus einem schweren Atomkern mit zu-

---

[1]) L. MEITNER, O. HAHN und F. STRASSMANN, Z. Physik **106** (1937) 249. [2]) I. CURIE und P. SAVITCH, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1643. J. Physique Radium (1938). [3]) O. HAHN und F. STRASSMANN, Naturwiss. **27** (1939) 11. [4]) G. GAMOW, Int. Conf. on Physics. London 1934. S. 60.

nehmendem Z_1 rasch sehr unwahrscheinlich wird. Man erhält dann nämlich für die Höhe der zu überwindenden Potentialschwelle

$$U = \frac{Z_1 (Z - Z_1) e^2}{r}, \tag{1}$$

wobei Z und r Ladung und Radius des zerfallenden Kerns sind. Bei Uran hat man etwa $r = 4{\cdot}7$ Elektronenradien[1]) und $Z = 92$. Während für die Emission eines α-Teilchens ($Z_1 = 2$) $U = 19$ MeV ist, steigt es für $Z_1 = 4$ (*Be*) schon auf 38 MeV, für $Z_1 = 20$ (*Ca*) auf 155 MeV und schließlich für $Z_1 = Z/2 = 46$ (*Pd*) zu einem Maximum von 228 MeV an. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese letzten Zahlen wahrscheinlich zu hoch sind und nur noch größenordnungsmäßige Bedeutung haben, da jede auch nur geringe, dem Zerfall vorhergehende Ordnung der Teilchen im Urankern die Potentialschwelle erniedrigen würde. Wenn man auch mit einfachen geometrischen Vorstellungen in diesem Gebiet der Physik sehr vorsichtig sein muß, so kann man das vielleicht doch anschaulich ganz roh so ausdrücken: Der berechnete Wert von U entspräche etwa dem Herausnehmen des emittierten Teilchens aus der Mitte des Urankerns, während der Kern in Wirklichkeit mitten durchbricht.

Man kann die Höhe der bei einem solchen Durchbrechen entstehenden Potentialschwelle folgendermaßen ganz roh abschätzen: Man stellt die Bindungskräfte im Kern entsprechend ihrer Absättigung durch ein Valenzstrich-Modell dar und zählt ab, wieviele Valenzstriche bei einem Durchbrechen des Kerns durchgeschnitten werden. Hierzu tritt die Coulombsche Abstoßung der beiden Kernhälften, die wieder eine Potentialschwelle entstehen läßt. Das Ergebnis stimmt größenordnungsmäßig mit Gleichung (1) überein und führt eher zu etwas niedrigeren Werten von U.

Damit der dem Hahnschen Befund entsprechende Zerfall des $^{239}_{92}U$-Kernes ohne wesentliche Zufuhr äußerer Energie (langsame Neutronen) in zwei mittelschwere Kerne stattfinden kann, muß also immerhin ein Energiebetrag von mindestens rund 200 MeV dabei frei werden. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Bedingung in der Tat erfüllt ist.

---

1) H. A. Bethe, Physic. Rev. **50** (1936) 977. Gegenüber Gamows ursprünglichem $r = 3{\cdot}5$ ist hier eine Korrektur angebracht im Sinne von Bohrs Mehrkörpermodell der Atomkerne. Diese Korrektur ist umstritten (vgl. N. Bohr und F. Kalkkar, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. (H. 10) **14** (1937) 26f.

1. Berechnung der Massendefekte mittelschwerer Kerne.

Zur Berechnung der frei werdenden Energie F müssen wir außer dem Massendefekt des Kernes ${}^{239}_{92}U$ die Bindungsenergien E_1 und E_2 der beiden entstehenden mittelschweren Kerne kennen. Da nun der prozentuale Neutronenüberschuß beim Uran erheblich größer ist als bei den stabilen mittelschweren Kernen[1]), treten bei der Zerlegung des Urankernes notwendig mittelschwere Kerne mit viel zu großem Neutronenüberschuß auf, d. h. außerordentlich β-labile Kerne. Daher genügt nicht die Kenntnis der Massendefekte der stabilen mittelschweren Kerne, die empirisch zugänglich sind, sondern wir müssen einen breiteren Bereich der Energiefläche $E(N, Z)$ kennen. Hierfür steht uns die Benutzung theoretisch begründeter Interpolationsformeln für die Massendefekte zur Verfügung[2]).

Die Bindungsenergie ε je Teilchen eines Atomkernes aus N Neutronen und Z Protonen $(N + Z = A)$ läßt sich nämlich schreiben in der Form:

$$-\varepsilon = \eta\left[1 - \alpha\left(\frac{N-Z}{N+Z}\right)^2\right] - \beta A^{-1/3} - \gamma A^{-4/3} Z^2. \tag{2}$$

Hierin bedeutet das erste Glied die von den typischen Kernkräften (Austauschkräften) herrührende „Flüssigkeitsbindung" des Kerns, das zweite Glied bedeutet den Beitrag der Oberflächenspannung und das dritte den der Coulombschen Abstoßung der Protonen untereinander.

Der gesamte Massendefekt des Kernes ist dann:

$$-E = -\varepsilon \cdot A. \tag{3}$$

Die Konstanten dieser Formel wurden wie folgt bestimmt:

a) Die Reihe der stabilsten Kerne erhält man aus der Bedingung:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial Z}\right)_A = 0.$$

Das führt nach einfacher Rechnung auf die Beziehung zwischen dem Atomgewicht A und demjenigen Z, das dem stabilsten Kern dieser Masse zugehört:

$$Z_A = A : \left(2 + \frac{\gamma}{2\eta\alpha} A^{2/3}\right). \tag{4}$$

Soll der Kern ${}^{200}_{80}Hg$ ein solcher stabilster Kern sein, so folgt $\gamma/2\eta\alpha = 0{\cdot}0293$.

---

[1]) Eine gleichzeitige Emission freier Neutronen ist energetisch zwar ungünstiger als das Auseinanderbrechen in nur zwei Spaltungsprodukte. Ob aber hierbei nicht doch einzelne Neutronen „abdampfen" können, bleibe dahingestellt.

[2]) Vgl. z. B.: H. A. Bethe und R. F. Bacher, Rev. mod. Physics 8 (1936) 97.

b) Die drei weiteren Konstanten wurden aus den empirischen Massendefekten dreier stabiler Kerne so bestimmt, daß die Dempstersche[1]) Kurve der Packungsbrüche für den Massenbereich $60 < A < 160$ wiedergegeben wurde. Es ließ sich vollständige Übereinstimmung in diesem Gebiet erzielen, wenn folgende Zahlenwerte benutzt wurden:

$$-\varepsilon(Z, A) = 15.74\left[1 - 1.40\left(\frac{N-Z}{A}\right)^2\right] - 16.5\,A^{-1/3} - 0.646\,A^{-4/3} Z^2. \qquad (5)$$

Dabei sind alle Zahlenangaben in tausendstel Masseneinheiten (TME) gemacht. Nach dieser Formel konnte ein ziemlich großes Gebiet der Energiefläche berchnet werden. Die Formel gibt natürlich einen mittleren Verlauf der Energie; Feinheiten, wie die Unterscheidung verschiedener Konstanten für gerade und ungerade Massen oder die Wiedergabe der Gamowschen Windungen, enthält diese Formel nicht.

2. Berechnung der freiwerdenden Energie beim Uranzerfall.

Für unser Problem gehen wir folgendermaßen vor: Wir geben eine bestimmte Aufteilung der Masse $A = 239$ des Urans vor, z. B. in $A_1 = 80$ und $A_2 = 159$. Dann variieren wir die zugehörigen Ordnungszahlen Z_1 und $Z_2 = 92 - Z_1$ und rechnen für alle auf diese Weise entstehenden Spaltungsprodukte des gegebenen Massenverhältnisses die Bindungsenergie aus. Diese Bindungsenergien $-E_1$ und $-E_2$ der beiden Kerne sind in Spalte 3 und 4 von Tabelle 1 für dies Beispiel wiedergegeben. Die Summe $-E = -E_1 - E_2$ (Spalte 5) ist dann die gesamte Bindungsenergie, die jetzt an Stelle der anfänglichen Bindungsenergie von -1925 TME des Urankernes auftritt. Die frei gewordene Energie, die zur Überwindung der Potentialschwelle dienen kann, ist also

$$F = -E - 1925\ \text{TME}.$$

Tabelle 1. Aufspaltung in $A_1 = 80$ und $A_2 = 159$.

Z_1	Z_2	$-E_1$ TME	$-E_2$ TME	$-E$ TME	F TME
26	66	636	1400	2036	111
28	64	676	1400	2076	151
30	62	709	1393	2102	177
32	60	730	1380	2110	185
34	58	740	1365	2105	180
36	56	741	1341	2082	157
38	54	734	1316	2050	125

[1]) A. J. Dempster, Physic. Rev. **53** (1938) 869.

Man sieht aus Tabelle 1, daß F für $Z_1 = 32$, $Z_2 = 60$ ein ziemlich ausgeprägtes Maximum erreicht. Man muß nun die gleiche Rechnung für alle möglichen Aufteilungsverhältnisse in verschiedene Massen durchrechnen und wird dann schließlich zu der nachstehenden Tabelle 2 geführt. Dabei ist immer vorausgesetzt, daß im ganzen nur zwei Spaltungsprodukte auftreten, da es wohl energetisch ungünstiger ist, den ursprünglichen Kern noch weiter zu zerschlagen.

Tabelle 2.

A_1	Aufspaltungsschema $^{239}_{92}U \rightarrow$	F MeV	U MeV
70	$^{70}_{30}Zn + ^{169}_{62}Sm$	162	200
75	$^{75}_{31}Ga + ^{164}_{61}Il$	164	203
80	$^{80}_{32}Ge + ^{159}_{60}Nd$	173	206
85	$^{85}_{34}Se + ^{154}_{58}Ce$	170	212
90	$^{90}_{36}Kr + ^{149}_{56}Ba$	180	217
93	$^{93}_{38}Sr + ^{146}_{54}X$	177	220
95	$^{95}_{38}Sr + ^{144}_{54}X$	181	220
98	$^{98}_{39}Y + ^{141}_{53}J$	187	222
100	$^{100}_{39}Y + ^{139}_{53}J$	185	222
102	$^{102}_{40}Zr + ^{137}_{52}Te$	185	223
105	$^{105}_{41}Nb + ^{134}_{51}Sb$	188	224
110	$^{110}_{43}Ma + ^{129}_{49}In$	186	227
115	$^{115}_{45}Rh + ^{124}_{47}Ag$	190	228
120	$^{119}_{46}Pd + ^{120}_{46}Pd$	190	228

3. Diskussion.

Die aus der Interpolationsformel gefundenen Werte für die Wärmetönung des Uranzerfalles zeigen, daß tatsächlich der Haupteinwand gegen einen derartigen Zerfallsprozeß nicht stichhaltig war. Die Wärmetönung F ist vergleichbar mit der Höhe U der Potentialschwelle und nicht sehr viel kleiner. Natürlich liefert die Interpolationsformel keine Aussage darüber, welches Teilungsverhältnis nun wirklich am günstigsten ist, da sowohl für den Verlauf der „Talsohle" der Energiefläche als auch für die Absolutwerte der Massendefekte eine glatte Kurve angesetzt wurde. Nun weiß man aber, daß erhebliche individuelle Schwankungen der einzelnen Kerne um diesen mittleren Verlauf herum bestehen. Um zu erklären, daß gerade ein bestimmtes Aufspaltungsverhältnis eintritt, wird man diese Abweichungen heranziehen müssen. Es handelt sich dabei um zweierlei:

a) Ein großer Energiebetrag wird beim Zerfall frei, wenn die entstehenden Kerne einen möglichst großen Massendefekt haben. Daher werden solche Kerne, deren Massendefekt größer ist als der DEMPSTERschen Kurve und unserer Interpolationsformel entspricht, am ehesten als Zerfallsprodukte zu erwarten sein. Eine Andeutung hierfür kann

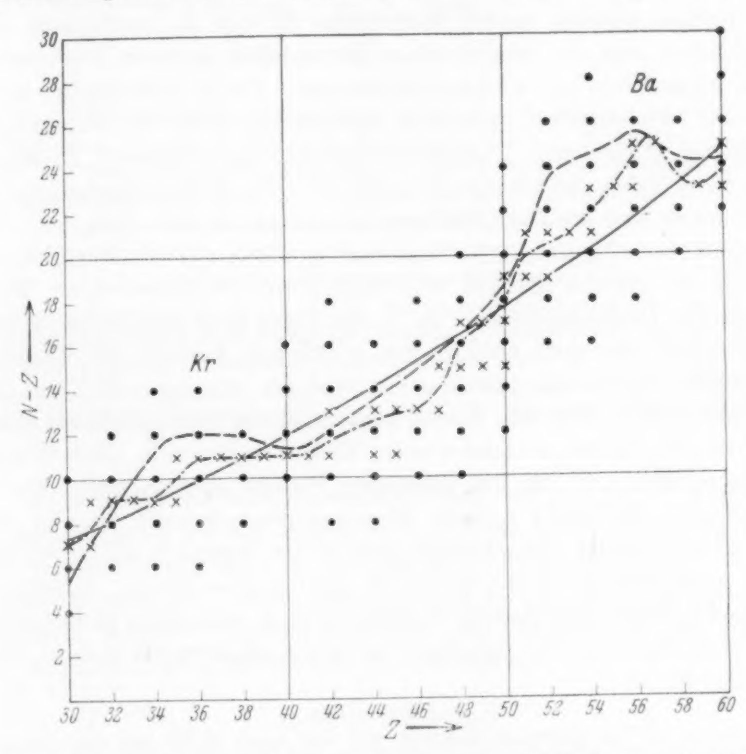


Fig. 1. Stabile Kerne. Punkte: gerade, Kreuze: ungerade Massen. Ausgezogene Kurve: Talsohle der Energiefläche nach der Interpolationsformel. Gestrichelt: wirklicher Verlauf der Talsohle für Kerne gerader Masse, strich-punktiert: desgl. für ungerade Masse.

man vielleicht darin sehen, daß der von ASTON [1]) angegebene Packungsanteil für Barium aus seinen anderen Werten herausfällt und um rund $1 \cdot 10^{-4}$ größer ist als der der Nachbarn, während das andere Spaltungsprodukt Krypton gut auf der Kurve liegt. Diese Differenz liefert rund 15 MeV Erhöhung der frei werdenden Energie F. Auch

[1]) F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes. 2. Aufl. London 1933. S. 235.

falls der Kern in Strontium und Xenon auseinanderbricht, liegen die Verhältnisse ganz ähnlich: Xenon liegt gut auf der Kurve, während Strontium nach Angaben von MATTAUCH[1]) einen erheblich größeren Packungsanteil hat.

b) Infolge des großen Neutronenüberschusses des zerfallenden $^{239}_{92}U$-Kernes werden solche Werte von Z_1 und Z_2 energetisch am günstigsten sein, bei denen schon die stabilen Isotopen einen möglichst großen Neutronenüberschuß besitzen. Dann wird nämlich auch bei den entstehenden instabilen Kernen die Zahl der energetisch ungünstig gebundenen Überschußneutronen am kleinsten. In Fig. 1 sind die stabilen Atomkerne in einem $(N-Z)$, Z-Koordinatensystem eingetragen und die der Gleichung (4) entsprechende „Talsohle" der Energiefläche eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß die Wirklichkeit von einem glatten Verlauf erheblich abweicht (GAMOWsche Windungen)[2]). Dementsprechend ist in der Figur noch eine zweite Kurve eingetragen, die wohl nahezu den wirklichen Verlauf der Talsohle wiedergibt. Sie wurde gewonnen, indem für jedes gerade Z ein gewogenes Mittel über alle Kerne gerader Masse nach Maßgabe ihrer relativen Häufigkeit gebildet wurde. Eine entsprechende dritte Kurve wurde endlich noch für die ungeraden Massen eingezeichnet. Es ist auffallend, daß beide Kurven übereinstimmend nicht nur in der Gegend von $Z_1 = 56$ (Ba), sondern auch in der Gegend von $Z_2 = 36$ (Kr) einen ausgeprägten Buckel zeigen im gewünschten Sinne. Außerhalb des in der Figur gezeichneten Gebietes gibt es zwar noch mehr solche Buckel, aber nicht derartig komplementär zueinander, daß $Z_1 + Z_2 = 92$ ist.

Herrn K. SAUERWEIN danken wir für seine Hilfe bei den numerischen Rechnungen.

[1]) J. MATTAUCH, Naturwiss. **25** (1937) 170. [2]) G. GAMOW, Int. Conf. on Physics. London 1934. S. 60.

Selbstdiffusion in flüssigem Wasserstoff.

Von

E. Cremer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 39.)

Zwei sehr verschiedene experimentelle Befunde erlauben eine Abschätzung der Diffusionskonstante im flüssigen Wasserstoff: 1. eigene Messungen über das Gefälle der Parawasserstoffkonzentration in einer Schicht von flüssigem Wasserstoff über festem Sauerstoff, 2. der von MEISSNER und STEINER gefundene zeitliche Gang des Dampfdruckes in Gemischen von H_2, HD und D_2, den man als eine beim Einfüllen auftretende Entmischung der Komponenten deuten kann, die sich allmählich durch die Diffusion in der flüssigen Phase wieder ausgleicht. Die gefundene Diffusionskonstante ($D_T = 0\cdot01$ cm²/Tag) ist um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als eine Extrapolation nach der für die Gasphase gültigen Formel ergeben würde. Man muß daher für die Diffusion in der Flüssigkeit noch die Überwindung einer Energieschwelle annehmen. Diese Schwelle ergibt sich als etwa gleich hoch wie der im festen Zustand beim Platzwechsel Molekül—Leerstelle zu überwindende Energieberg.

Während der Selbstdiffusionskoeffizient des Wasserstoffes sowohl im gasförmigen[1]) wie im festen Zustand[2]) bestimmt werden konnte, gibt es für die Diffusion in der flüssigen Phase noch keine zuverlässigen Messungen. Zwei, nach sehr verschiedenen Methoden gewonnenen Befunde erlauben es jedoch, eine Abschätzung der Größe der Diffusionskonstante (D_T) in der Flüssigkeit vorzunehmen.

I. Erste Methode.

Aus einer früher bereits eingehender beschriebenen Untersuchung[3]) der o-p-Umwandlung in flüssigem Wasserstoff über einer Schicht von festem Sauerstoff, bei der das Konzentrationsgefälle in der Wasserstoffschicht gemessen wurde, läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmen.

Es handelt sich dabei um folgenden Vorgang:

An der Berührungsstelle Wasserstoff—Sauerstoff findet eine katalytische Umwandlung von Ortho- und Parawasserstoff statt[4]).

[1]) P. HARTECK und H. W. SCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 447. [2]) E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 445. [3]) E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 199. [4]) E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 383.

Die Abführung der Paramoleküle in höhere Schichten geschieht durch Diffusion.

In der Tabelle 1 sind die beim Versuch erhaltenen Werte zusammengestellt[1]).

Tabelle 1. t = Versuchsdauer in Stunden. o = gemessene Konzentration des o-Wasserstoffes in Prozenten. a = Anfangskonzentration = 75%, Δo = Abnahme der Orthowasserstoffkonzentration durch spontane Reaktion in der Flüssigkeit[2]), berechnet nach der Gleichung: $1/o - 1/a = kt$, $k = 11{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ (1/Prozentgehalt × Stunden)[3]). h = geschätzter mittlerer Abstand der gemessenen Schicht vom Katalysator in Millimeter[4]).

t	o	$a-o$	Δo	$(a-o)-\Delta o$	h
4	73·4	2	2	0	7·8
	65·3	10		1	5·2
16·5	63·7	11	9	2	2·6
	48·1	27		18	0·6

Für die Auswertung wurde die spontane Umwandlung[2]), so wie sie in der flüssigen Phase ganz ohne Katalysator verlaufen würde, in Abzug gebracht, und die Umwandlungsgeschwindigkeit am Katalysator als beliebig groß gegenüber der Diffusion angenommen. Man hat dann einen Fall vor sich, dessen Berechnung sich leicht durchführen läßt[5]). Man erhält als Mittelwert für die Diffusionskonstante:

$$D_{20} = 0{\cdot}01 \text{ cm}^2/\text{Tag}^{6)}.$$

Den wesentlich komplizierteren Fall, der die infolge der Konzentrationsverschiebung veränderte spontane Umwandlung und die Umwandlungsgeschwindigkeit am Katalysator[7]) berücksichtigt, hat S. Flügge[8]) berechnet und einen nahezu gleichen Wert erhalten.

---

[1]) Die Werte sind nach der bei E. Cremer (loc. cit., 1938, S. 462) gegebenen Kurve korrigiert. [2]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Ber. Berl. Akad. **1929**, 103; Naturwiss. **17** (1929) 182, 321; Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 113. E. Cremer, Chem.-Ztg. **56** (1932) 824. E. Cremer und M. Polanyi, Z. physik. Chem. **21** (1933) 439. [3]) Neuberechnung dieser Konstante siehe E. Cremer, loc. cit. 1938. [4]) Die bei den einzelnen Proben abgenommene Menge ist nicht genau gemessen worden, so daß h nur ein Schätzungswert ist, der aber nicht um mehr als einen Faktor 2 falsch sein dürfte, was für D_T einen Faktor 4 ausmacht. [5]) Vgl. z. B. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion. Steinkopff **1937**. S. 19. E. Warburg, Wärmeleitung und andere ausgleichende Vorgänge. J. Springer 1924. S. 64. [6]) Der Wert wurde früher infolge eines Rechenfehlers zu hoch angegeben. Wir möchten ihn hiermit berichtigen. [7]) E. Cremer, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 383. [8]) Mündliche Mitteilung von Herrn Flügge.

II. Zweite Methode.

Der von MEISSNER und STEINER[1]) gefundene und von STEINER[2]) auf seine Konzentrationsabhängigkeit genauer untersuchte zeitliche Gang des Druckes über flüssigen Gemischen von H_2, HD und D_2 läßt sich dadurch erklären, daß beim Einfüllen in die Meßapparatur eine Entmischung der Komponenten stattfindet, die dann allmählich durch die Diffusion in der Flüssigkeit wieder ausgeglichen wird. Fig. 1 zeigt das Druck-Konzentrationsdiagramm für ein H_2-D_2-Gemisch bei $T = 20{\cdot}4°$ K, unter der Annahme, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten in bezug auf ihren Dampfdruck stattfindet (RAOULTsches Gesetz)[3]). Geht man von einer Konzentration n im Gasraum aus, so beginnt beim Druck p_n die Bildung eines Kondensats der Konzentration n'. Die flüssige Phase hat einen höheren Gehalt an schwerem Wasserstoff als die Gasphase. Der Überschuß an D_2 muß aber der Gasphase entnommen werden, wodurch diese „leichter" wird. Sie hat nunmehr eine Konzentration n_1, der eine Konzentration n'_1 im Kondensat entspricht. Man sieht, daß sich auf diese Weise ein Konzentrationsgefälle in der kondensierten Phase ausbildet. Man mißt anfänglich einen zu hohen Dampfdruck (entsprechend einer zu geringen D-Konzentration in der oberen Schicht), der in dem Maße absinkt, wie der Diffusionsausgleich in der Flüssigkeit fortschreitet.

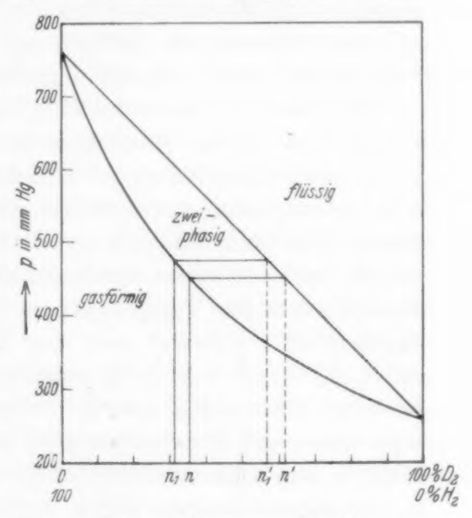


Fig. 1. Zustandsdiagramm des H_2-D_2-Gemisches bei $T = 20{\cdot}4°$ K.

Für die Größe des Effektes ist die Breite der Siedelinse maßgebend, so daß ein Maximum bei etwa 50% D-Gehalt zu erwarten ist, wie es von STEINER auch gefunden wurde. Auch für ein $HD-H_2$-Gemisch gilt dieselbe Überlegung. Das Vorliegen einer Mischung der

[1]) W. MEISSNER und K. STEINER, Z. Physik **79** (1932) 601. [2]) K. STEINER, Physik. Z. **36** (1935) 659. [3]) G. N. LEWIS und W. T. HANSON, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1000.

drei Komponenten H_2, HD und D_2, erschwert zwar die rechnerische Behandlung des Vorganges, ändert aber an der Überlegung nichts Prinzipielles. In Dampfdrucken gemessen ist, wie man aus Fig. 1 ersieht, der Unterschied der Konzentration im Dampf und in der Flüssigkeit für eine 50%ige H_2-D_2-Probe 125 mm Hg. Für ein 50%iges $HD-H_2$-Gemisch ist er etwa halb so groß. In diese Größenordnung fällt auch die Extrapolation des höchsten von Steiner gemessenen Δp-Wertes für $t = \infty$.

Zur Stützung der Auffassung habe ich gemeinsam mit Herrn Steiner folgenden Versuch ausgeführt:

Ein Gemisch von etwa 77% D_2 und 23% H_2 wurde in der von Steiner zu seinen Messungen benützten Apparatur in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen kondensiert. Um das Gemisch in Schichten abtragen zu können, ohne Konzentrationsverschiebungen infolge von Destillation zu erhalten, und um alle Diffusionserscheinungen im Kondensat auszuschließen, wurde die Wasserstoffprobe, durch Senken der Temperatur im äußeren Bade, in die feste Phase übergeführt. Während nun der Druck über der Probe zunächst einem D_2-Gehalt von 65% entsprach, sank er beim Abpumpen gemessener Gasmengen von der Oberfläche allmählich ab, und zwar etwa linear mit der abgepumpten Menge. Der Versuch beweist, daß wirklich ein Konzentrationsgefälle innerhalb der Wasserstoffschicht in der angenommenen Weise vorhanden ist.

Auch bei O_2- und N_2-Gemischen[1]) läßt sich ein analoger Druckeffekt beobachten, doch geschieht der Ausgleich (infolge der höheren Temperatur, vgl. Abschnitt III) etwa 100mal rascher. Der Gang des Druckes konnte durch mehrmaliges starkes Schütteln zum Verschwinden gebracht werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der von Steiner gemessene Druckabfall nicht symmetrisch in bezug auf den H_2- und D_2-Gehalt ist. Er ist z. B. bei 95%igem D_2 geringer als bei 95%igem H_2. Auch diese Erscheinung ist mit der Vorstellung eines Diffusionsvorganges gut im Einklang.

Im Gegensatz zu der hier entwickelten Vorstellung nimmt Clusius[2]) an, daß die Kondensation beim Einfüllen in die Apparatur so schnell erfolgt, daß die Einstellung des Gleichgewichtes zunächst nicht stattfindet, sondern daß die Flüssigkeit die gleiche Zusammen-

[1]) Eigene unveröffentlichte Versuche. [2]) K. Clusius, Z. Elektrochem. 44 (1938) 23.

setzung wie das eingefüllte Gas aufweist. Der für den Ausgleich geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sollte danach die Diffusion im Gasraum sein. Diese Erklärung könnte dann zutreffen, wenn der Diffusionsweg im Gasraum sehr lang wäre. Die Erreichung des Enddruckes dauert bei den STEINERschen Messungen etwa 2 Tage[1]. Da man die Diffusionskonstante im gasförmigen Wasserstoff bei Zimmertemperatur kennt ($D = 1{\cdot}1 \cdot 10^5$ cm²/Tag)[2], kann man die Länge des mittleren Diffusionsweges berechnen, den ein H_2-Molekül in 2 Tagen bei 1 Atm. Druck zurücklegt: $s = \sqrt{2 \cdot 1{\cdot}1 \cdot 2 \cdot 10^5} = 660$ cm. Die Leitungen müßten also 7 m lang sein. Bei den STEINERschen Versuchen betrug der Abstand des Versuchsraumes vom Quecksilbermeniscus nur etwa 1·5 m. Über diese Strecke müßte ein Ausgleich schon in wenigen Stunden erfolgt sein — praktisch wohl schneller, da Beschleunigung durch Konvektion hier kaum ganz auszuschalten sein dürfte. Als kleine Korrektur kann die Diffusion im Gasraum bei den STEINERschen Messungen in Frage kommen, doch ist ihr Effekt schon deshalb gering, weil das Mengenverhältnis Gas zu Flüssigkeit nur etwa 1:10 ist.

Da alle Befunde darauf hinweisen, daß für den von MEISSNER und STEINER beobachteten Gang des Dampfdruckes die Diffusion in der Flüssigkeit maßgebend ist, lassen sich auch diese Messungen zu einer Bestimmung der Diffusionskonstante in flüssigem Wasserstoff verwenden[3].

Größenordnungsmäßig läßt sich die Diffusionskonstante abschätzen aus der Dicke der von STEINER verwendeten Flüssigkeitsschicht ($h = 0{\cdot}3$ cm)[4] und aus der Einstelldauer des Endzustandes ($t = 2$ Tage)[4]. Wir erhalten somit:

$$D_{20} = h^2/2t = 0{\cdot}02 \text{ cm}^2/\text{Tag}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem nach Methode I gefundenen Wert.

Nach Kenntnis der genauen, bisher noch nicht veröffentlichten STEINERschen Meßwerte müßte es möglich sein, die Konstante

[1] Freundliche mündliche Mitteilung von Herrn STEINER. [2] P. HARTECK und H. W. SCHMIDT, loc. cit. [3] Ihr Wert würde von der wahren Selbstdiffusionskonstante des H_2 mehr abweichen als der aus der o-p-Diffusion berechnete. Da sowohl die Massen als auch die VAN DER WAALS-Kräfte für HD und D_2 größer sind als für H_2, muß der Wert für reines H_2 höher liegen, doch fällt im Rahmen der Genauigkeit der vorläufigen Abschätzung dieser Unterschied noch nicht ins Gewicht. [4] Siehe Fußnote 1.

wesentlich genauer zu bestimmen. Herr S. FLÜGGE hat die nach der oben entwickelten Vorstellung theoretisch zu erwartende Druck-Zeit-Kurve für ein binäres Gemisch berechnet. Es ist beabsichtigt, hierüber später noch ausführlicher zu berichten, doch möchten wir hierzu erst die STEINERsche Veröffentlichung abwarten.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Die beiden oben erörterten Bestimmungsmethoden für die Diffusionskonstante in flüssigem Wasserstoff bei 20° K liefern übereinstimmend die Größenordnung:

$$D_{20} = 1 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^2/\text{Tag}.$$

Diffusionsgeschwindigkeiten in flüssiger Phase sind im allgemeinen zwei Zehnerpotenzen höher[1]).

Die Abschätzung der Diffusionsgeschwindigkeit des flüssigen Wasserstoffes nach der für den Gasraum gültigen Formel[2])

$$D_T = {}^1/_3 \cdot v \cdot \lambda \qquad (1)$$

würde, wenn man für λ den Abstand zweier Moleküle einsetzt, einen Wert ergeben, der 1000mal größer ist als der gefundene.

Der niedrige experimentelle Wert erklärt sich dadurch, daß erstens das Molekül in der Flüssigkeit nicht immer genügend freien Raum vorfindet, um sich um einen Molekülabstand weiterbewegen zu können, und daß zweitens der Platzwechsel nicht ohne Überwindung einer Energieschwelle vor sich geht.

Nach einem Vorschlag von JOST[3]) kann man die Höhe dieses Energieberges folgendermaßen abschätzen:

Es gilt für den festen Zustand die Gleichung[4]):

$$D_T = A \cdot e^{-Q/RT}, \qquad (2)$$

wobei sich aus Messungen in festem Wasserstoff[5]) der Wert

$$Q = 790 \pm 130\text{[6])}\ \text{cal}$$

ergibt. Für einen Platzwechsel in einem vollbesetzten Wasserstoffgitter müßte eine viel höhere Energie überwunden werden. Die gemessene Diffusion bezieht sich daher nicht auf den Austausch H_2—H_2,

[1]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 5. Aufl. Hw. I, S. 246, Eg II a S. 189 bis 198, Eg III a, S. 228 bis 244. [2]) Vgl. W. JOST, loc. cit., S. 72. [3]) Ich möchte Herrn Prof. JOST auch an dieser Stelle für die diesen Abschnitt betreffende wertvolle Diskussion bestens danken. [4]) Vgl. z. B. JOST, loc. cit., S. 131. [5]) E. CREMER, loc. cit., 1938. [6]) Unter Berücksichtigung der maximalen Fehlergrenzen erhält man $620 < Q < 970$.

sondern auf den Übergang von H_2 auf eine Leerstelle des Gitters. Die Wahrscheinlichkeit, einen unbesetzten Gitterplatz zu finden ist proportional $e^{-G/RT}$[1]), wobei G die Fehlordnungsenergie ist. Das Q der Gleichung (2) enthält demnach noch G als Summanden. Der für den Übergang H_2-Leerstelle notwendige Energiebetrag E ist also[2]):

$$E = Q - G.$$

Die Fehlordnungsenergie läßt sich als Summe der Sublimationswärme ($S = 183$ cal[3])) und der Nullpunktsenergie ($N = 305$ cal[3])) berechnen, man erhält so:

$$G = 490 \text{ cal}$$

$$E = 790 - 490 = 300 \text{ cal}.$$

Setzt man nun in Gleichung (2) für Q den so gefundenen E-Wert und für A die nach Gleichung (1) berechnete Größe ein, so erhält man

$$D_{20} = 0\text{·}04 \text{ cm}^2/\text{Tag}^{4)}.$$

Diese theoretische Abschätzung ist natürlich vorläufig noch sehr roh. Schon allein die Unsicherheit in der Bestimmung von Q macht anderthalb Zehnerpotenzen aus[5]). Innerhalb dieses Spielraumes aber kommt man zu einer größenordnungsmäßig richtigen Abschätzung der Diffusionsgeschwindigkeit, wenn man die Flüssigkeit hinsichtlich des A-Faktors wie ein Gas, hinsichtlich der Schwellenenergie E wie einen festen Körper behandelt.

[1]) Siehe Jost, loc. cit., S. 71 u. f. Die Überlegung ist hier vom Ionnengitter auf das Molekülgitter übertragen. [2]) Die Aufteilung der Diffusionswärme Q in G und E wurde sowohl von Herrn C. Wagner wie von Herrn W. Jost vorgeschlagen. [3]) Vgl. K. Clusius, loc. cit., Tabelle 1. [4]) Der gemäß einer Überlegung von Flügge (siehe S. Flügge und K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179) noch einzuführende Faktor $(Q/RT)^{3/2}$ wurde in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt. Er würde D um eine Zehnerpotenz erhöhen, was sich aber noch innerhalb der erlaubten Fehlergrenze durch entsprechende Wahl von Q ($Q = 400$) ausgleichen ließe. [5]) Es ist anzunehmen, daß die Schwellenenergie in der flüssigen Phase in Wirklichkeit etwas kleiner ist als im festen Gitter. Eine genauere Abschätzung müßte auch den Fehlordnungsgrad in der Flüssigkeit berücksichtigen. Die Häufigkeit der „Leerstellen" scheint jedenfalls in der Flüssigkeit größer zu sein als die analog der obigen Überlegung für den festen Wasserstoff ausgeführte Berechnung ergibt.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Die Isotopenzusammensetzung und das Atomgewicht von Molybdän.

Von

J. Mattauch und H. Lichtblau.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 38.)

Es wird an besonders schönen Massenspektren von Molybdän eine genaue photometrische Ausmessung der einzelnen Linienverhältnisse vorgenommen, die eine etwas andere Häufigkeitsverteilung der massenspektrographischen Isotopen liefert (siehe Tabelle 2 und 3) als eine frühere, provisorische Messung von Aston. Daraus berechnet sich das chemische Atomgewicht von *Mo* zu 95·90 ± 0·01, während der chemische Präzisionswert von Hönigschmid und Wittmann um 0·5 ‰ höher liegt. Eine Erklärung für diese Diskrepanz konnte nicht gegeben werden, da außerdem festgestellt werden konnte, daß die Häufigkeit eventuell anderer Isotopen für die einzelnen Massenzahlen sicher kleiner als 0·02 % bzw. 0·03 % ist. Besonders das von de Gier und Zeeman gemeldete Isotop ^{102}Mo ist sicher mit weniger als $^1/_{100}$ der Häufigkeit vorhanden, den diese beiden Autoren dafür schätzen.

Die apparativ einfachste Ionenquelle für massenspektrographische Untersuchungen ist wohl die Gasentladungsröhre. Wenn aber das zu untersuchende Element nicht gasförmig ist oder in Form einer gasförmigen oder leichtflüchtigen Verbindung der Röhre zugeführt werden kann, ist es nach dieser Methode nicht immer leicht Ionenstrahlen zu erhalten; man ist dann auf andere Methoden angewiesen, z. B. die sehr elegante aber apparativ nicht sehr einfache Methode von Dempster[1]), der die in einem Hochfrequenzfunken gebildeten Ionen des Elektrodenmaterials durch ein starkes Feld herauszieht und dem Massenspektrographen zuführt. Molybdän wurde bisher nur zweimal untersucht. Aston[2]) verwendete nach vergeblichen Versuchen, *Mo*-Ionen nach der Anodenstrahlmethode zu erzeugen, das leichtflüchtige $Mo(CO)_6$ in der Entladungsröhre, hatte aber mit unruhiger Entladung und Intensitätsschwierigkeiten zu kämpfen, so

[1]) A. J. Dempster, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **75** (1935) 755. Rev. sci. Instrum. **7** (1935) 46. Über die verschiedenen Methoden der Ionenerzeugung sowie über die Atomgewichtsbestimmung mit dem Massenspektrographen siehe J. Mattauch, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 14. [2]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **130** (1931) 302.

daß er, um an „Lichtstärke“ zu gewinnen, die Auflösungskraft seines Massenspektrographen herabsetzen mußte. Seine als provisorisch angegebenen Werte sind in Tabelle 1 enthalten. DE GIER und ZEEMAN[1])

Tabelle 1.

Massenzahlen	92	94	95	96	97	98	100
Relative Häufigkeit	61·6	43·6	67·6	77·6	41·7	100	42·7
Prozentuale Häufigkeit	14·2	10·0	15·5	17·8	9·6	23·0	9·8

verwandten für ihren Parabelspektrographen ebenfalls das Hexacarbonyl und setzten zur Beruhigung der Entladung Sauerstoff hinzu. Sie behaupten ein neues Isotop von der Massenzahl 102 gefunden zu haben, dessen Häufigkeit sie zu 2 bis 3 % schätzen. Außer der Parabel für $^{102}Mo^{+}$, die auf den besten Platten auch eine Verlängerung für Umladungen von $^{102}Mo^{2+}$ zeigt, finden sie auch eine schwache Parabel für $^{102}MoCO$ und den Schatten einer Linie bei $^{102}Mo(CO)_2$.

BAINBRIDGE[2]) hatte nun gezeigt, daß man von vielen Elementen in der Entladungsröhre Ionen erhalten kann, wenn man sie in geeigneter Weise auf die Kathode aufträgt und die Entladung mit einem die Zerstäubung fördernden Edelgasgemisch betreibt. Dadurch gelangen Atome in den Gasraum, wo sie ionisiert werden. Wir haben diese Methode schon in mehreren Fällen verwendet[3]) und als Füllgas meist Luft oder Sauerstoff benutzt, da die vielen Isotopen der Edelgase oft störend wirken. Allerdings haben wir meist Elemente untersucht, die wir nur in Form eines Salzes auf die Kathode bringen konnten, wodurch wir nur sehr schwache Ionenströme erhielten. Die große „Lichtstärke“ des doppelfokusierenden Massenspektrographen[4]) genügte zwar für den Isotopennachweis, doch mußten wir die sehr empfindlichen Q_3-Platten der Ilford Ltd. verwenden, die wegen ihrer Neigung zur Schleierbildung für die nachherige Photometrierung nicht sehr hervorragend geeignet sind.

Seit einiger Zeit benutzen wir beim doppelfokusierenden Massenspektrographen eine Metallentladungsröhre nach OLIPHANT[5]) und

[1]) I. DE GIER und P. ZEEMAN, Proc. Acad. Amsterdam **39** (1936) 327.
[2]) K. T. BAINBRIDGE, Physic. Rev. **39** (1932) 847, 1021. K. T. BAINBRIDGE und E. B. JORDAN, Physic. Rev. **50** (1936) 289. [3]) J. MATTAUCH, Naturwiss. **25** (1937) 170, 189. J. MATTAUCH und V. HAUK, Naturwiss. **25** (1937) 763, 780. J. MATTAUCH und H. LICHTBLAU, Z. Physik **111** (1939) 514. [4]) J. MATTAUCH und R. HERZOG, Z. Physik **89** (1934) 786. J. MATTAUCH, Physic. Rev. **50** (1936) 617. [5]) M. L. E. OLIPHANT und LORD RUTHERFORD, Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 259.

fanden, daß die starken, in der Achse gut konzentrierten Ionenstrahlen in der Aluminiumkathode in der Umgebung der Kanalöffnung einen Trichter aushöhlten, wodurch die Öffnung nach einigen Betriebswochen immer wieder verstopft wurde. Um diesem auf Zerstäubung und möglicherweise auch auf Verdampfung beruhenden Übelstand zu begegnen, brachten wir zum Schutz der Umgebung der Kanalöffnung vor dem eigentlichen Kanal ein etwa 1 mm dickes Scheibchen aus dem schwer schmelzbaren Molybdän an. Der gewünschte Zweck wurde zwar nicht erreicht, denn nach etwa 10 Tagen hatten die Ionenstrahlen in der Umgebung der rechteckigen Öffnung von 5 mm Länge und 0·5 mm Breite ein unregelmäßiges Loch von etwa 4 bis 6 mm Durchmesser durch das *Mo*-Blech geschossen. Vielleicht war das Blech in zu schlechtem Wärmeleitungskontakt mit dem übrigen Kathodenkörper angebracht gewesen. Wir erhielten aber schöne, intensive Massenspektren von *Mo* auf den feinkörnigen, sehr klar arbeitenden Q_1-Platten und gingen sofort daran, eine Reihe von Aufnahmen mit für die Photometrierung der einzelnen Linien geeigneten Expositionszeiten herzustellen. Es wurden insgesamt sieben Platten mit je sieben Aufnahmen gemacht und, da zu beiden Seiten des *Mo*-Spektrum eine hinreichend große Umgebung der Platte linienfrei war, wurden bei den letzten drei Platten noch einmal je sieben Aufnahmen mit etwas kleinerer Magnetfeldstärke neben die erste Aufnahmenserie gesetzt. Mit Ausnahme weniger am Rande der Platten liegender Aufnahmen, wo die Schicht von der Verpackung herrührende Druckbeschädigungen aufweist, waren alle Spektren für die Photometrierung geeignet. Als Füllgas für die Entladung diente für die ersten vier Platten Sauerstoff aus einer Bombe und für die letzten drei Platten Luft. Nach der Kapillare, durch die das Gas der Entladungsröhre zugeführt wird, hatte es vor Eintritt in die Röhre eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle zu passieren, hauptsächlich um Quecksilber auszufrieren, von dem das Massenspektrum der doppelt geladenen Ionen zum Teil das *Mo*-Spektrum überlagern würde. Tatsächlich waren die Meßplatten vollkommen frei von dieser Störung; das häufigste *Hg*-Isotop ^{202}Hg würde sich bei doppelter Ladung sofort als Linie auf dem freien Platz 101 bemerkbar machen. Außer der Gruppe der *Mo*-Isotopen traten auf Q_3-Platten noch 14 bzw. 16 und 32 Masseneinheiten höher die Gruppen MoN, MoO und MoO_2 auf, wobei bei den Aufnahmen in Luft die MoN-Linien den MoO-Linien an Intensität vergleichbar waren. Da sich diese beiden Gruppen stark über-

lagern und da ferner bei MoO und MoO_2 Hydridbildung beobachtet wurde, konnten sie nicht für den Intensitätsvergleich herangezogen werden. Bei der Gruppe der Mo-Isotopen selbst wurde jedoch keine Spur von Hydriden beobachtet, die sich vor allem durch Besetzung des freien Platzes 99 neben dem stärksten Mo-Isotop ^{98}Mo hätten bemerkbar machen müssen.

Wie wir gleich vorwegnehmen wollen, konnten wir von dem von de Gier und Zeeman gemeldeten Isotop ^{102}Mo keine Spur entdecken, obwohl wir es hätten finden müssen, wenn es mit $^1/_{100}$ des Betrages vorkommen würde, den diese beiden Autoren dafür schätzen. Wir glauben, daß de Gier und Zeeman bei den Linien, die sie dem $^{102}MoCO$ und $^{102}Mo(CO)_2$ zuschreiben, durch Stickstoff getäuscht wurden, der sich gegen ein C-Atom ausgewechselt hat. Diese Substitution von N gegen C haben wir bei Aufnahmen mit einem Leuchtgas—Luftgemisch bei der C_1-, C_2- und C_3-Gruppe beobachten können. Man bezeichnet dabei z. B. als C_2-Gruppe die Linienfolge C_2, C_2H bis C_2H_6; bei dem hohen Auflösungsvermögen unseres Massenspektrographen ist leicht neben, sagen wir, der Linie C_2H_4 die Verbindung CNH_2 trotz der gleichen Massenzahl wegen der verschiedenen Packungsenergien der Kernbestandteile von C und N als getrennte Linie sichtbar.

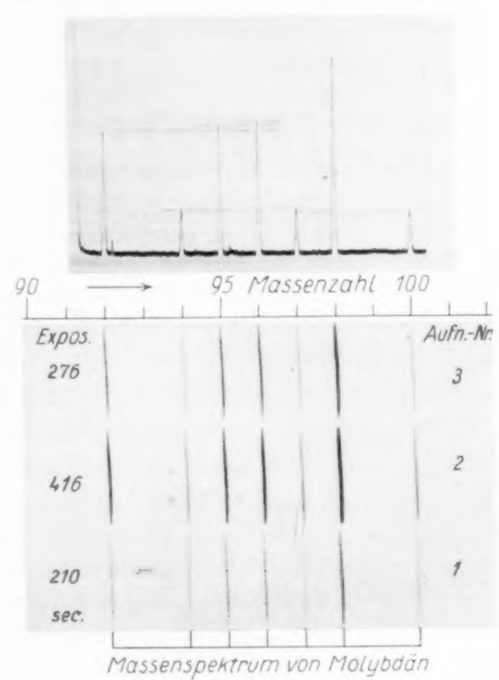


Fig. 1.

Auf Fig. 1 ist ein Ausschnitt aus einer Platte mit drei aufeinanderfolgenden Aufnahmen sowie ein Photometerdiagramm, das der Aufnahme 1 entspricht, wiedergegeben. Wie man sieht, handelt es sich um eine Gruppe von drei schwachen, praktisch gleich intensiven Linien von den Massenzahlen 94, 97 und 100, einer zweiten Gruppe

von drei stärkeren Linien, deren Intensität untereinander ebenfalls wieder sehr gleich ist, bei den Massenzahlen 92, 95 und 96 und einer ganz starken Linie bei 98. Die Ergebnisse der Linienvergleiche sind in Tabelle 2 enthalten. Wie aus Fig. 1 bereits hervorgeht, eignen sich

Tabelle 2.

Anzahl der gemessenen Linienpaare	Intensitätsverhältnisse der Massenzahlen	Berechnet aus ASTONS Angaben
31	95/92 = 1·050 ± 0·005	1·10
31	96/95 = 1·035 ± 0·003	1·15
26	94/97 = 0·996 ± 0·006	1·05
22	97/100 = 1·022 ± 0·006	0·98
24	98/96 = 1·510 ± 0·012	1·29
32	96/94 = 1·936 ± 0·021	1·78
	Kontrollmessung:	
13	98/94 = 2·97 ± 0·10	—
Berechnet:	98/96 · 96/94 = 2·92 ± 0·04	2·30

die Q_1-Platten wegen ihres konstanten Schleierwertes sehr gut für die Photometrierung. Die Höhe der Elektrometerausschläge über diesem Wert wurde auf 0·1 bis 0·01 mm genau ausgemessen. Da auf jeder Platte 7 bis 14 Aufnahmen waren, deren Belichtungszeiten in bestimmten Verhältnissen standen, konnte für jede Platte eine eigene Schwärzungskurve ohne irgendwelche Annahmen über die Isotopenverteilung, also unabhängig von den ASTONschen Messungen, bestimmt werden. Es ergab sich, daß die Höhe der Elektrometerausschläge x für Werte zwischen etwa 4·5 und 32 mm linear mit der Belichtungszeit wächst. Änderte sich einmal zwischen zwei Aufnahmen die Intensität der Ionenquelle, so machte sich das durch Herausfallen des Punktes aus der Geraden sofort bemerkbar, und diese Messung wurde demgemäß gestrichen. Die Verlängerung dieser Geraden geht natürlich nicht durch den Ursprung. Wenn y die Intensität bezeichnet, wäre also die Schwärzungskurve in dem allein verwendeten geradlinigen Teile durch eine zweikonstantige Formel $y = cx + b$ darzustellen. Da uns aber nur Intensitätsverhältnisse y/y' interessieren, wollen wir $y = x + a\,(a = b/c)$ als Schwärzungskurve bezeichnen. Die Konstante a ergab sich für die sieben Platten zu 7·2, 8·9, 8·6, 8·5, 5·5, 6·9 und 9·4. Damit wurde das Verhältnis der stärksten Linie 98 zu einer der drei Linien mittlerer Intensität, und zwar 96 sowie das Verhältnis dieser letzteren zu der Linie 94 der schwachen Gruppe bestimmt. Die

Richtigkeit der Schwärzungskurve, die, wie besprochen, aus den Intensitäten ein und derselben Linie bei Aufnahmen verschiedener Exposition konstruiert worden war, wurde nun noch kontrolliert, indem die quantitativ bestimmten Verhältnisse 98/96 und 96/94 dazu verwendet wurden, um noch einmal aus einer einzelnen Aufnahme mit Hilfe der drei Punkte ^{98}Mo, ^{96}Mo und ^{94}Mo die Schwärzungskurve zu ermitteln. Sie stimmte ausgezeichnet mit der durch Variation der Belichtungszeiten bestimmten Schwärzungskurve überein. Ferner wollten wir ursprünglich das Verhältnis 98/94 ebenfalls primär heranziehen. Als Anhaltspunkt für die Wahl der Belichtungszeiten hatten wir aber die ASTONschen Verhältnisse verwendet in der Annahme, daß sich diese nur wenig ändern würden. Dann wäre auch dieses Verhältnis gut brauchbar gewesen. Da die Isotopenverhältnisse aber doch verschieden von den ASTONschen ausfielen, ergaben sich für 98/94 nur 13 brauchbare Werte, die überdies stark streuten. Als Kontrolle ist ihr Mittelwert aber gut brauchbar, da er mit dem Produkt der beiden früher genannten Verhältnisse übereinstimmen muß, was auch weit innerhalb der Meßfehler tatsächlich der Fall ist (siehe Tabelle 2). Für die in Tabelle 2 zuerst aufgeführten vier Verhältnisse, die nahe bei 1 liegen, und wo daher der Linienvergleich stets auf derselben Aufnahme stattfand, konnten auch die Aufnahmen Verwendung finden, deren Herausfallen aus der Schwärzungskurve durch Änderung der Intensität der Ionenquelle verursacht wurde.

Aus den Angaben der Tabelle 2 berechnen sich nun die Häufigkeiten der einzelnen Isotopen, die, einmal indem die Häufigkeit des stärksten Isotops gleich 100·00 gesetzt wurde, das andere Mal in Prozenten in Tabelle 3 aufgeführt sind. Der Fehler der relativen Häufigkeit beträgt im Durchschnitt $\pm 0·5$. Daraus berechnet sich die mittlere Massenzahl von Mo nach der Mischungsregel zu $95·981 \pm 0·009$, während ASTON $96·02_5$ erhält. Zur Berechnung des chemischen Atomgewichtes haben wir noch den mittleren Packungsanteil der Mo-Isotopen sowie den Umrechnungsfaktor auf die chemische Skala, der durch die Häufigkeit der seltenen O-Isotopen gegeben ist, zu berück-

Tabelle 3.

Massenzahlen	92	94	95	96	97	98	100
Relative Häufigkeit	61·0 ± 0·6	34·2 ± 0·5	64·0 ± 0·5	66·2 ± 0·5	34·35 ± 0·5	100·00 —	33·6 ± 0·5
Prozentuale Häufigkeit	15·5	8·7	16·3	16·8	8·7	25·4	8·6

sichtigen. Aston fand für den Packungsanteil von ^{98}Mo und ^{100}Mo provisorisch den Wert $-5{\cdot}5\cdot10^{-4}$. Dempster[1]) hat im Vorjahr die Packungsanteile mehrerer Elemente neu bestimmt, und aus seiner Kurve ergibt sich für Mo $(-6{\cdot}0\pm0{\cdot}5)\cdot10^{-4}$. Damit erhalten wir für das chemische Atomgewicht von Mo den Wert von $95{\cdot}90\pm0{\cdot}01$, während sich mit den gleichen Annahmen über Packungsanteil und Umrechnungsfaktor aus der mittleren Massenzahl von Aston der Wert $95{\cdot}94\pm0{\cdot}06$ (mit Astons eigener Fehlerangabe) ergibt.

Im Vorjahr wurde der Wert des Atomgewichtes von Mo in der internationalen Tabelle auf 95·95 festgesetzt auf Grund von chemischen Präzisionsmessungen von Hönigschmid und Wittmann[2]). Die extremsten Schwankungen der von diesen Autoren angegebenen 19 Einzelwerte vom Mittelwert sind kleiner als $\pm0{\cdot}01$. Trotz der provisorischen Messung und der großen Fehlerangabe stimmt der Astonsche Wert des Atomgewichtes gut mit dem chemischen Wert überein, während unserer die weit außerhalb der Fehlergrenze liegende Diskrepanz von $0{\cdot}5^0/_{00}$ zeigt. Das kann nicht an den beiden von 1 stark verschiedenen Verhältnissen 98/96 und 96/94 liegen; denn wenn wir für das erste den aus den Astonschen Messungen sich ergebenden Wert (siehe Tabelle 2) nehmen würden, würde die Diskrepanz noch größer werden, während für das zweite Verhältnis der Astonsche Wert kombiniert mit unseren übrigen Messungen, das Atomgewicht nur um 0·02 erhöhen würde. Aus Fig. 1, bei der sich die Expositionszeiten der drei Aufnahmen recht genau wie 3:6:4 verhalten, sieht man übrigens bereits, daß diese Verhältnisse nicht stark falsch gemessen sein können. Die Linien der mittleren Gruppe auf Aufnahme 1 sind etwa gleich oder etwas schwächer als die Linien der schwachen Gruppe auf Aufnahme 2; ihr Verhältnis ist also 2 : 1 oder etwas kleiner. Die Linien der mittleren Gruppe auf Aufnahme 2 haben etwa die gleiche Intensität wie die starke Linie 98 auf Aufnahme 3; das Verhältnis ist also etwa 1 : 1·5. Auch würde mit den Astonschen Werten für eines der beiden Verhältnisse 98/96 oder 96/94 (und noch mehr für beide) der Kontrollwert von 98/94 nicht mehr stimmen. Bei der Gruppe der drei Linien mittlerer Intensität zeigt ein Vergleich von Tabelle 1 und 3, daß wir die Häufigkeiten ebenso wie Aston schwach wachsend mit der Massenzahl gemessen haben; doch ist bei Aston der Sprung zwischen der Massenzahl 95 und 96

[1]) A. J. Dempster, Physic. Rev. **53** (1938) 64, 869. [2]) O. Hönigschmid und G. Wittmann, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 65.

der größere, während wir für 92 und 95 die größere Differenz erhalten. Das ist auch aus den in das Photometerdiagramm der Fig. 1 eingezeichneten Hilfslinien, die die Höhe der Maxima markieren, ersichtlich. Bei der Gruppe der drei schwachen Linien gibt ASTON ^{97}Mo als das seltenste Isotop an, dann folgt etwa in gleichen Abständen ^{94}Mo und ^{100}Mo; nach unseren Messungen ist hingegen ^{100}Mo am seltensten und ^{94}Mo und ^{95}Mo etwa gleich häufig. Auch das ist aus dem Photometerdiagramm Fig. 1 zu erkennen. Bei den verschiedenen Verhältnissen der Tabelle 2 ist ferner die Streuung unserer Einzelwerte niemals so groß, daß sie den nach den ASTONschen Angaben berechneten Wert einschließen. Der ASTONsche Wert liegt stets ganz außerhalb oder gerade an der Grenze der von uns gemessenen Intensitätsverhältnisse. Wir sind somit außerstande unsere Diskrepanz mit dem Präzisionswert von HÖNIGSCHMID und WITTMANN zu erklären. Da wir aber noch nie so schöne Massenspektren von Elementen mit vielen Isotopen auf den klaren, für die photometrische Auswertung hervorragend geeigneten Q_1-Platten der Ilford Ltd. erhalten haben, glauben wir, die Publikation unserer Ergebnisse nicht zurückhalten zu sollen, um so mehr als wegen der Übersiedlung des Massenspektrographen eine Wiederholung der Messungen in der nächsten Zeit nicht möglich ist.

Um die Häufigkeit eventueller anderer Isotopen mit möglichst kleinen oberen Grenzen ausschließen zu können, wurden noch Aufnahmen mit stark verschiedener Exposition (10 Minuten und 1 Sekunde) auf den sehr empfindlichen Q_3-Platten gemacht. Auch auf der Exposition von 1 Sekunde sind noch sämtliche Isotopen sichtbar. Bis hinunter zur Massenzahl 88 und hinauf bis 105 inkl. waren auch auf der langen Exposition sonst keine Linien zu sehen mit Ausnahme von 101, welcher Platz von $^{202}Hg^{2+}$ etwa in gleicher Stärke besetzt war, wie die Linien der schwachen Gruppe auf der Aufnahme von 1 Sekunde Exposition. Man kann daher sagen, daß die Häufigkeit anderer Isotopen zwischen den Massenzahlen 88 bis 105 sicher kleiner ist als 0·02%, mit Ausnahme von Massenzahl 101, für die wir die obere Grenze auf 0·03% erhöhen müssen. Insbesondere ist das von DE GIER und ZEEMAN gemeldete Isotop ^{102}Mo sicher nicht einmal mit $^1/_{100}$ der Häufigkeit vorhanden, die sie dafür gefunden zu haben glaubten.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie und

Wien, Vereinigtes I. und II. Physikalisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 38. 1200.